

Penentuan Logam Cr (VI) Menggunakan Metoda Voltammetri Stripping Anoda (VSA) pada Sampel Air Laut dan Air Sungai

Hilfi Pardi*, Nancy Willian

Department of Chemistry Education, Faculty of Teacher Training and Education Raja Ali Haji Maritime University, Senggarang, Tanjungpinang 29111, Indonesia

*Corresponding Author: hilfipardi@umrah.ac.id

Received: June, 02,2021 /Accepted: December, 07,2022

doi: 10.24252/al-kimiav10i1.21799

Abstract: The research aims to determine Cr(VI) in the sea and river water samples using the Stripping Anode Voltammetry (VSA) method has been carried out by finding the optimum conditions for deposition potential, deposition time, pH, and electrolyte concentration measurements. As well as looking at the accuracy and accuracy of the method, it is necessary to determine the value of the relative standard deviation (SRD) and the value of recovery. The results obtained were -1.3 V deposition potential, 60 seconds deposition time, 0.2 M NH₄Cl supporting electrolyte solution concentration, pH 10, SDR value was 2.36%, and the percent recovery value was 99.91%. As an application of this method, the determination of Cr(VI) was carried out in seawater samples from Senggarang and water from the Carang Tanjungpinang river. The concentration of Cr(VI) in Senggarang seawater samples was 133.751 g/L and in Carang River water samples 34,702 g/L.

Kata kunci: stripping voltammetri anoda, Cr(VI), waktu deposisi, potensial deposisi, elektrolit pendukung.

PENDAHULUAN

Logam berat merupakan polutan yang sangat berbahaya dan beracun. Dibandingkan dengan polutan beracun lainnya, logam adalah polutan yang tidak dapat mengalami biodegradasi. Kromium merupakan salah satu logam yang termasuk kedalam golongan logam yang sangat beracun, dan penyebarannya dapat terjadi melalui air (Xia et al., 2019; Pardi et al, 2017; Deswati et al, 2013, 2015, 2016, 2017).

Senyawaan kromium secara luas digunakan dalam berbagai industri dan dapat mencemari lingkungan. Di alam kromium terdapat dalam bentuk kromium trivalen dan kromium heksavalen. Kromium dengan tingkat oksidasi yang berbeda, mempunyai toksisitas yang berbeda pula. Senyawaan Cr(VI) bersifat toksik walaupun dalam konsentrasi yang rendah. Toksisitas yang disebabkan oleh kromium heksavalen ini dapat menyebabkan penyakit kulit, gangguan pada hati dan ginjal, gangguan pernapasan, kanker paru-paru, bahkan dapat menyebabkan kematian (Yang et al., 2019; Pardi et al, 2017).

Oleh karena itu, kebutuhan akan metode-metode yang sensitif dan selektif yang memadai semakin diperlukan. Saat ini telah banyak dilaporkan metode-metode mutakhir untuk analisis logam seperti itu, diantaranya kromatografi, elektrokimia, dan pendekatan spektroskopi seperti *inductively coupled plasma mass spectrometry*, *electrothermal AAS*, serta spektrometri fluoresensi sinar X (Pardi et al, 2019a; 2019b).

Metoda voltammetri merupakan metoda elektroanalitik yang juga dapat memberikan manfaat dalam *trace analysis*, karena metoda ini dapat memberikan limit deteksi yang rendah dan pengerjaannya dapat dilakukan tanpa menggunakan metoda

pemisahan terlebih dahulu. Telah banyak dilakukan penentuan logam kromium dengan metoda diatas, namun penentuan kromium dengan metoda voltammetri stripping anoda (VSA) masih jarang dilakukan. Teknik VSA merupakan salah satu metoda analitik yang bagus, relatif murah, spesifik dan selektif serta dapat mendeteksi konsentrasi logam dalam batas sangat kecil (Zadeh et al, 2020; Pardi et al, 2020).

Berdasarkan hal tersebut, dilakukan penelitian penentuan konsentrasi logam Cr(VI) secara VSA yang diaplikasikan pada sampel air (sungai dan laut).

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah voltammeter dan pH meter (metrohm, Switzerland), timbangan analitis, serta alat-alat gelas laboratorium.

Bahan: $K_2Cr_2O_7$, ammonium klorida, ammonia, asam nitrat pekat, aquabides dan sampel (air sungai dan air laut).

Prosedur Kerja

Penentuan Kondisi optimum

Potensial deposisi

Sebanyak 10 mL Cr(VI) 10 $\mu\text{g/L}$, 0,2 mL NH_4Cl 0,1 M dimasukkan dalam vessel voltammeter, atur pH 10, atur waktu deposisi 60 detik dan lakukan pengukuran dengan voltammeter berdasarkan variasi potensial deposisi (-1,1; -1,2; -1,3; -1,4; -1,5; -1,6; -1,7; -1,8) V.

Waktu deposisi

Sebanyak 10 mL Cr(VI) 10 $\mu\text{g/L}$, 0,2 mL NH_4Cl 0,1 M dimasukkan dalam vessel voltammeter, atur pH 10, atur potensial deposisi -1,3 V dan dilakukan pengukuran dengan voltammeter berdasarkan variasi waktu deposisi (30; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100) detik.

pH

Sebanyak 10 mL Cr(VI) 10 $\mu\text{g/L}$, 0,2 mL NH_4Cl 0,1 M dimasukkan dalam vessel voltammeter, atur waktu deposisi 60 detik, atur potensial deposisi -1,3 V dan dilakukan pengukuran dengan voltammeter berdasarkan variasi pH (8;8,5; 9; 9,5; 10; 10,5; 11; 11,5; 12).

Konsentrasi Larutan Elektrolit Pendukung

Sebanyak 10 mL Cr(VI) 10 $\mu\text{g/L}$ dimasukkan dalam vessel voltammeter, atur pH 10, waktu deposisi 60 detik, atur potensial deposisi -1,3 V dan lakukan pengukuran dengan voltammeter berdasarkan variasi elektrolit pendukung (0,01; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25, dan 0,3) M.

Aplikasi terhadap sampel alam

Sampel diperoleh dari air laut Senggarang dan air sungai Carang Tanjungpinang, Kepulauan Riau, Indonesia. Dilakukan pengukuran 10 mL larutan sampel, ditambahkan 0,2 mL NH_4Cl 0,1 M, atur pH 10, waktu deposisi 60 detik, diatur potensial deposisi -1,3 V dan dianalisis dengan voltammeter menggunakan metoda standar addisi.

Simpangan Baku Relatif (SDR)

Sebanyak 10 mL logam Cr(VI) 10 µg/L, ditambahkan 0,2 mL NH₄Cl 0,1 M, atur pH 10, waktu deposisi 60 detik, atur potensial deposisi -1,3 V dan dilakukan pengukuran dengan voltammeter dengan delapan kali ulangan (n=8).

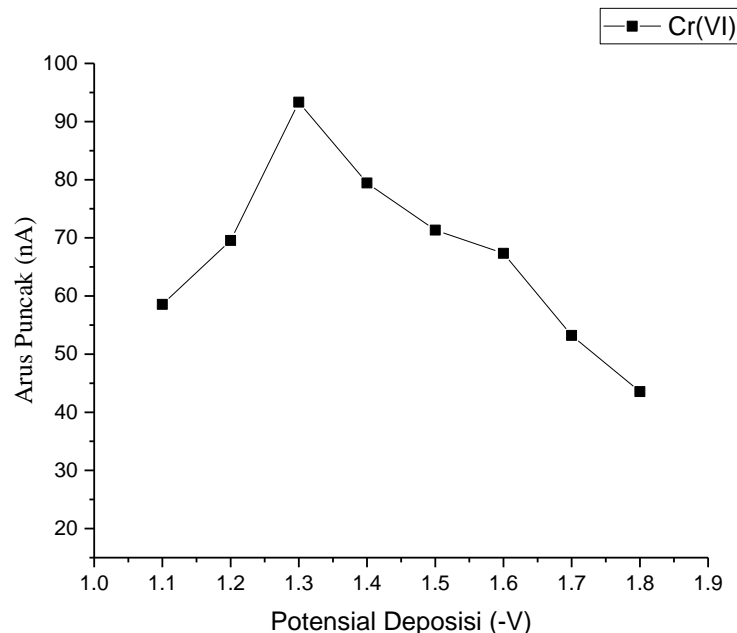
Penentuan Perolehan Kembali

Sebanyak 10 mL larutan sampel, ditambahkan 0,2 mL NH₄Cl 0,2 M, atur pH 10, waktu deposisi 60 detik, atur potensial deposisi -1,3 V dan dilakukan pengukuran dengan voltammeter dengan menggunakan sampel spike.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Variasi Potensial Deposisi

Penentuan kondisi optimum potensial deposisi digunakan variasi (-1,1; -1,2; -1,3; -1,4; -1,5; -1,6; -1,7; -1,8) V hasilnya ditunjukkan pada Gambar 1.

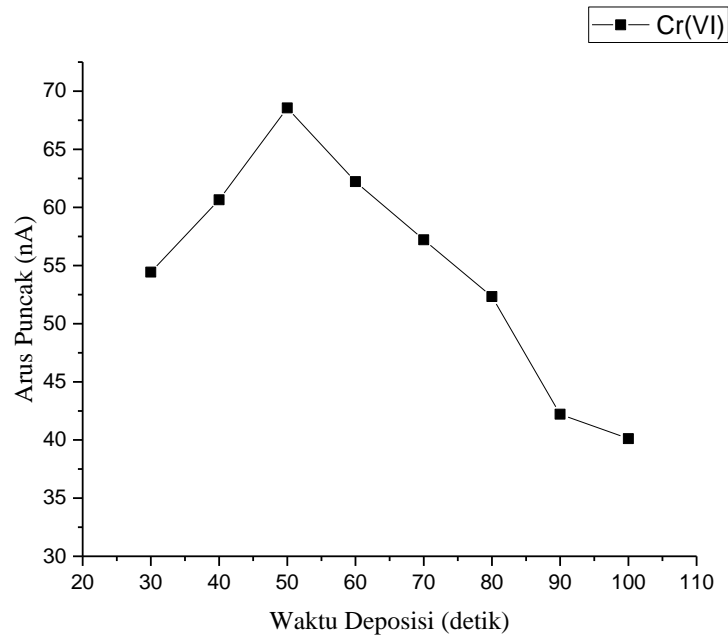


Gambar 1. Variasi potensial deposisi (-V) Vs arus puncak (nA) logam Cr(VI)

Variasi Potensial deposisi dapat melihat potensial terbaik saat analit terakumulasi pada elektroda merkuri (Lisboa et al., 2019; Zang et al., 2020). Potensial deposisi -1,1 V sampai -1,3 V kurva naik dengan kenaikan secara signifikan. Ini menunjukkan bahwa pada potensial tersebut terjadi reduksi analit ke permukaan elektroda kerja dan ion logam tersebut dikonsentrasikan pada elektroda kerja, sedangkan pada potensial -1,4 V sampai -1,8 V arus puncak logam Cr(VI) menurun, hal ini disebabkan berkurangnya analit terkonsentrasi pada elektroda kerja. Potensial deposisi -1,3 V digunakan untuk penentuan kondisi optimum selanjutnya.

Variasi Waktu Deposisi

Penentuan kondisi optimum waktu deposisi digunakan variasi (30; 40; 50; 60; 70; 80; 90; 100) detik hasilnya ditunjukkan pada Gambar 2.

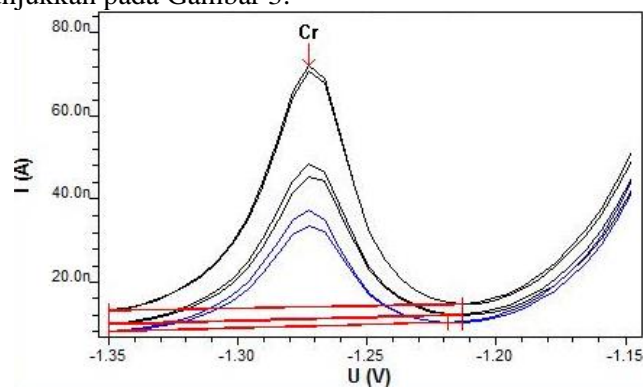


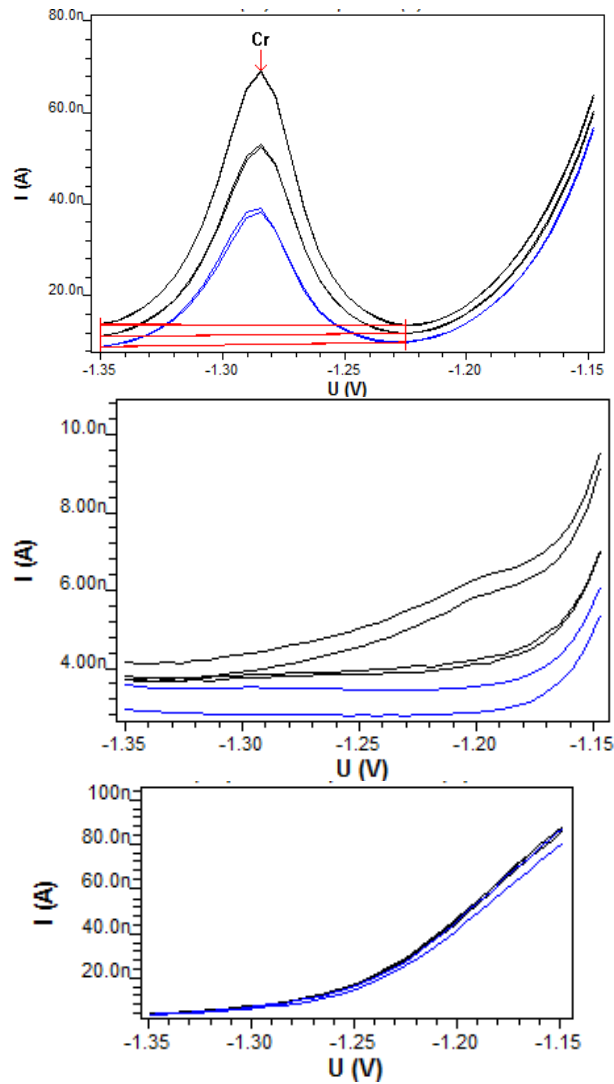
Gambar 2. Kurva variasi waktu deposisi (detik) Vs arus puncak logam Cr(VI)

Variasi Waktu akumulasi ditentukan untuk melihat waktu terbaik analit terdeposisi (Borrill et al., 2019; Zarębski et al., 2020). Pada waktu 60 detik digunakan sebagai waktu optimum, karena pada waktu yang lebih lama dari ini menyebabkan jenuhnya elektroda sehingga tidak terjadi lagi kenaikan arus puncak secara signifikan.

Variasi pH

Penentuan kondisi optimum pH digunakan variasi (8;8,5; 9; 9,5; 10; 10,5; 11; 11,5; 12) hasilnya ditunjukkan pada Gambar 3.



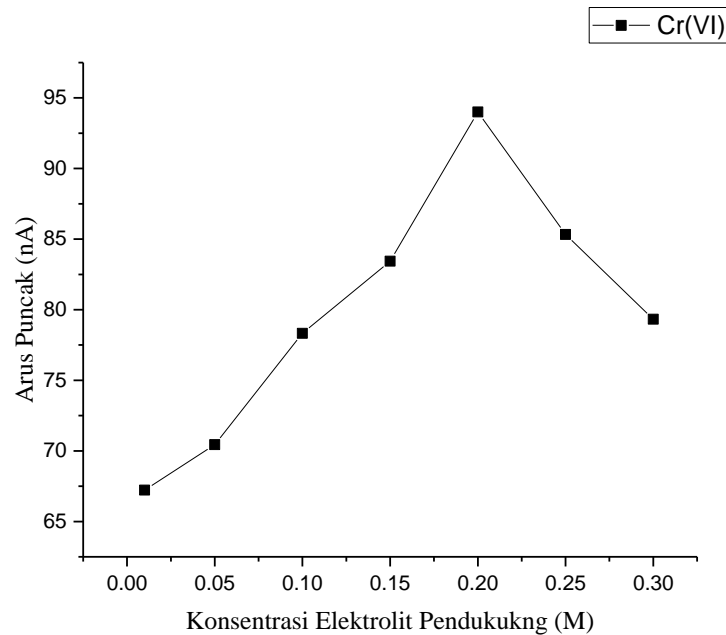


Gambar 3. Voltammogram Variasi pH terhadap arus puncak logam Cr(VI)

pH larutan sangat mempengaruhi hasil pengukuran (Pardi et al., 2019). Cr(VI) dapat terdeteksi pada pH basa. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, arus puncak diperoleh dari pengukuran dengan pH 9,5 (29,89 nA) dan 10 (31,23 nA), sedangkan pH diatas 10 tidak menghasilkan arus puncak logam Cr(VI). Sehingga diperoleh arus puncak optimum diperoleh pada pH 10. Oleh karena itu kondisi pengukuran selanjutnya dilakukan pada pH 10.

Variasi Konsentrasi Larutan Elektrolit

Penentuan kondisi optimum konsentrasi larutan elektrolit digunakan variasi (0,01; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25, dan 0,3) M, hasilnya ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Kurva konsentrasi larutan elektrolit pendukung (M) Vs arus puncak (nA) logam Cr(VI)

Penambahan larutan elektrolit pendukung bertujuan untuk memungkinkan muatan listrik melewati sel elektrokimia, sehingga dapat mengantarkan arus dalam larutan (Pizzaro et al., 2020). Larutan elektrolit pendukung juga akan mempengaruhi potensial setengah reaksi analit. Pemakaian larutan elektrolit NH_4Cl dengan konsentrasi 0,2 M memberikan arus puncak yang optimum.

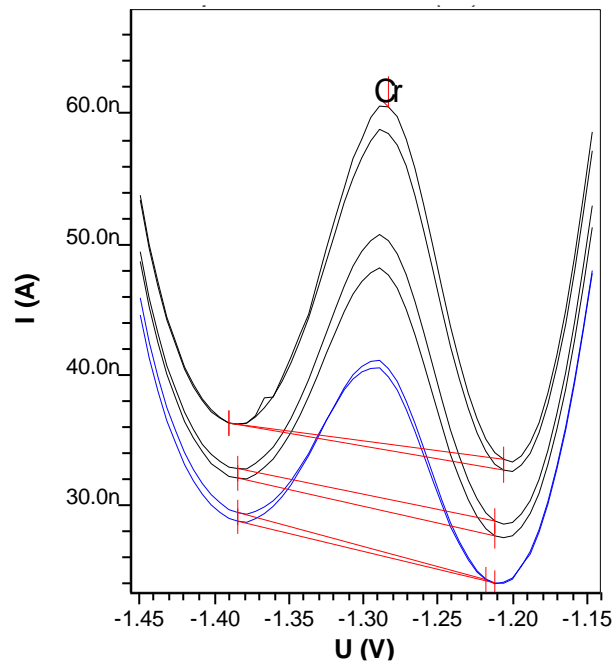
Standar Deviasi Relatif (SDR)

Ketelitian metoda VSA dapat dilihat dengan menghitung nilai SDR yang dilakukan pada kondisi optimum metoda yaitu NH_4Cl 0,1 M, pH 10, waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1,3 V, dan lakukan pengukuran dengan voltammeter dengan delapan kali ulangan ($n=8$),

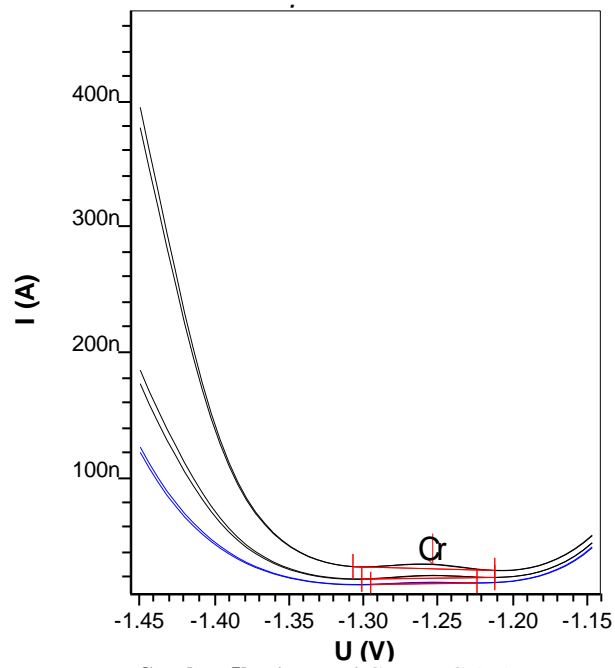
Nilai arus puncak logam Cr(VI) rata-rata adalah 34,31 nA, dan simpangan baku sebesar 0,81. SDR yang diperoleh adalah 2,36 %. Hasil simpangan baku relatif yang sangat kecil menunjukkan metoda ini sangat selektif.

Aplikasi Metoda VSA pada Sampel

Aplikasi penentuan logam Cr(VI) dengan metoda VSA ini dilakukan pengukuran sampel air laut Senggarang, dan air sungai Carang Tanjungpinang. Dilakukan pengukuran 10 mL larutan sampel, ditambahkan 0,2 mL NH_4Cl 0,1 M, atur pH 10, waktu deposisi 60 detik, diatur potensial deposisi -1,3 V dan dilakukan pengukuran dengan voltammeter dengan menggunakan metoda standar addisi. Voltammogram hasil pengukuran sampel ditunjukkan pada Gambar 5a dan 5b.

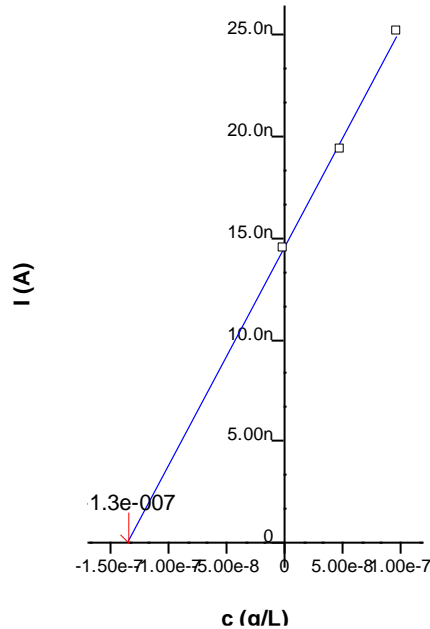


Gambar 5a. Air laut Senggarang: Cr(VI)



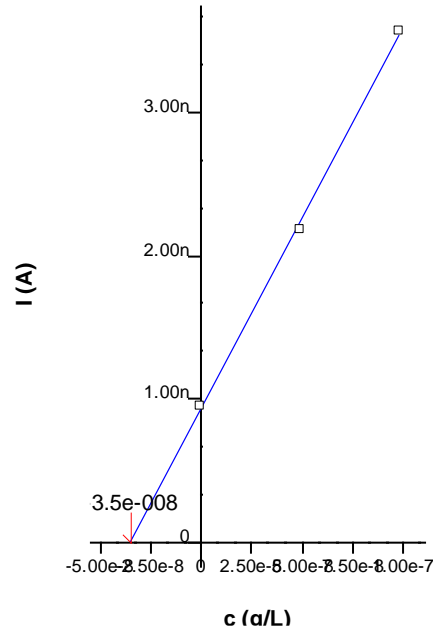
Gambar 5b. air sungai Carang: Cr(VI)

Cr
 c = 0.178 $\mu\text{g/L}$
 +/- 0.021 $\mu\text{g/L}$ (11.85%)



Gambar 6a. Kurva pengukuran Sampel air laut Senggarang

Cr
 c = 0.046 $\mu\text{g/L}$
 +/- 0.007 $\mu\text{g/L}$ (14.50%)



Gambar 6b. Kurva pengukuran sampel air sungai Carang

Gambar 5a dan 5b menunjukkan arus logam Cr(VI) meningkat dengan penambahan larutan standar logam Cr(VI).

Konsentrasi Cr(VI) dalam sampel air laut Senggarang dan sampel air Sungai Carang yang diperoleh adalah 133,751 $\mu\text{g/L}$ dan 34,702 $\mu\text{g/L}$ masing-masingnya (Gambar 6a dan 6b). Nilai arus puncak yang diperoleh untuk sampel air laut Senggarang 14,46 nA dan arus puncak sampel air Sungai Carang adalah 0,946 nA.

Persen Recovery

Dimasukkan ke dalam vessel 10 mL larutan sampel, dan 0,2 mL NH_4Cl 0,2 M, atur pH 10, waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1,3 V, dan dilakukan pengukuran dengan voltammeter dengan menggunakan sampel spike (Tabel 2).

Tabel 2. Persen Recovery Cr(VI)

No.	Standar Cr(VI) ($\mu\text{g/L}$)	Sampel Sebelum spike ($\mu\text{g/L}$)	Sampel Spike ($\mu\text{g/L}$)	Recovery (%)
1	5	133,751	137,280	98,93
2	10	133,751	143,252	99,65
3	15	133,751	150,457	101,15
Jumlah				299,73
Rata-rata				99,91

Tabel 3 dapat dilihat bahwa nilai perolehan kembali yang diperoleh adalah 99,91 %. Nilai ini cukup baik, karena mendekati 100 %.

KESIMPULAN

Metoda voltammetri stripping anoda dalam penelitian ini memberikan hasil yang cukup bagus untuk penentuan logam Cr(VI) dalam tingkat konsentrasi runtu. Kondisi optimum pengukuran penentuan logam Cr(VI) dengan metoda ini adalah dengan potensial deposisi -1,3 V, waktu deposisi 60 detik dan dengan menggunakan larutan elektrolit NH_4Cl 0,2 M, pH 10, Nilai SDR adalah 2,36%, dan nilai persen *recovery* 99,91%. Sebagai aplikasi dari metoda ini dilakukan penentuan Cr(VI) dalam sampel air laut Senggarang dan air sungai Carang Tanjungpinang, Kepulauan Riau, Indonesia. Diperoleh konsentrasi Cr(VI) dalam sampel air laut Senggarang 133,751 $\mu\text{g/L}$ dan dalam sampel air Sungai Carang 34,702 $\mu\text{g/L}$.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdolmohammad-Zadeh, H., Mohammad-Rezaei, R., & Salimi, A. 2020. Preconcentration of mercury (II) using a magnetite@ carbon/dithizone nanocomposite, and its quantification by anodic stripping voltammetry. *Microchimica Acta*, 187(1), 2.
- Borrill, A. J., Reily, N. E., & Macpherson, J. V. 2019. Addressing the practicalities of anodic stripping voltammetry for heavy metal detection: a tutorial review. *Analyst*, 144(23), 6834-6849.
- Deswati, Suyani H, Safni, Loekman U, & Pardi H. 2013. Simultaneous Determination of Cadmium, Copper And Lead In Sea Water By Adsorptive Stripping Voltammetry In The Presence Of Calcon As A Complexing Agent. *Indonesian Journal of Chemistry*, 13(3), 236-241.
- Deswati., Munaf, E., Suyani, H., Zein, R., & Pardi, H. 2015. Simultaneous determination of trace amounts of iron, cobalt, nickel and chromium in water samples with calcon as complexing agent by adsorptive stripping voltammetry. *Asian Journal of Chemistry*, 27(11), 3978-3982.
- Deswati, Pardi H, Suyani H, & Zein R. 2016. Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetric Method with Alizarin for the Simultaneous Determination of Cadmium, and Zinc in Water Samples. *Oriental Journal of Chemistry*, 32(6), 3071-3080.
- Deswati, Suyani H, Zein R, Alif A, & Pardi H. 2017. Adsorptive Stripping Voltammetric Method for The Individual Determination of Cd(II), Pb(II), and Zn(II) in Vegetable Samples using Calcein. *Rasayan Journal of Chemistry*, 10(2), 549-557.
- Lisboa, T. P., de Faria, L. V., Matos, M. A. C., Matos, R. C., & de Sousa, R. A. 2019. Simultaneous determination of cadmium, lead, and copper in the constituent parts of the illegal cigarettes by Square Wave Anodic Stripping Voltammetry. *Microchemical Journal*, 150, 104183.
- Munaf E, Suyani H, Loekman U, & Pardi H. 2014. The sensitive and simple determination of trace metals Fe, Co, Ni and Cr in water samples by adsorptive stripping voltammetry (AdSV) in the presence of calcon. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 5(4), 990-1000.

- Pardi H, Suyani H, & Edelwis, TW. 2017. Simultaneous Determination of Cu, Pb, Cd, AND, Zn In Tap Water Samples in the Presence of Alizarin: Differential Pulse Adsorptive Stripping Voltammetry. *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*, 12(4), 123-132.
- Pardi H, Suyani H, Yusuf Y, & Edelwis TW. 2018. Application of Calcon as Complexing Agent for the Simultaneous Determination of Lead and Cadmium in Sea Water with Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry. *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*, 15(7), 12-24.
- Pardi, H., Suyani, H., & Edelwis, T. W. 2019a. Cathodic stripping voltammetric determination of essential element (Copper and zinc) in drinking water. *Analytical & Bioanalytical Electrochemistry*, 11(6), 691-702.
- Pardi, H., & Willian, N. 2019b. Penentuan Logam Cr (VI) Menggunakan Metoda Differensial Pulse Adsorptive Stripping Voltammetry dengan Calconcarboxylic Acid Sebagai Pengomplek. *Journal of The Indonesian Society of Integrated Chemistry*, 11(2), 49-56.
- Pizarro, J., Segura, R., Tapia, D., Navarro, F., Fuenzalida, F., & Aguirre, M. J. 2020. Inexpensive and green electrochemical sensor for the determination of Cd (II) and Pb (II) by square wave anodic stripping voltammetry in bivalve mollusks. *Food Chemistry*, 126682.
- Suyani, H., Rahmi, I., & Pardi, H. 2017. Application of central composite design optimization technique for determination of copper in fruit and vegetable samples with adsorptive stripping voltammetry in the presence of calcein. *Rasāyan Journal of Chemistry*, 10(4), 1359-1367.
- Xia, S., Song, Z., Jeyakumar, P., Shaheen, S. M., Rinklebe, J., Ok, Y. S., ... & Wang, H. 2019. A critical review on bioremediation technologies for Cr (VI)-contaminated soils and wastewater. *Critical reviews in environmental science and technology*, 49(12), 1027-1078.
- Yang, X., Liu, L., Zhang, M., Tan, W., Qiu, G., & Zheng, L. 2019. Improved removal capacity of magnetite for Cr (VI) by electrochemical reduction. *Journal of hazardous materials*, 374, 26-34.
- Zarębski J, Bobrowski A, Królicka A, Gonciarczyk J, Manolopoulou V, & Economou A. 2020. A novel catalytic adsorptive stripping voltammetric method for the determination of germanium ultratracés in the presence of chloranilic acid and the V (IV)- HEDTA complex. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 24(11), 2891-2899.
- Zhang Y, Zhao H, Qian L, Sun M, Lv X, Zhang L, & Qiu G. 2020. A brief overview on the dissolution mechanisms of sulfide minerals in acidic sulfate environments at low temperatures: Emphasis on electrochemical cyclic voltammetry analysis. *Minerals Engineering*, 158, 106586.