

Pengaruh pH Pada Penentuan Ion Logam Fe^{3+} Secara *Anodic Stripping Voltammetry* Menggunakan *Pencil Lead Electrode* Modifikasi Lapisan Tipis Emas

Ashta Varan Akhmad, Trisna Kumala Sari*, Alizar, Okta Suryani

Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang
Jln. Prof. Dr. Hamka, Air Tawar Padang, Indonesia

*trisna.kumala.s@fmipa.unp.ac.id

Abstract — Fe^{3+} metal ions have been electrochemically detected using a pencil lead electrode modified with gold thin layer. The modification of the gold thin layer is carried out by sweeping-potential electrodeposition using the cyclic voltammetry method. The purpose of this study was to determine the optimum pH conditions for measuring Fe^{3+} metal ions using HNO_3 as a supporting electrolyte. The pH optimization is carried out using the Anodic Stripping Voltammetry (ASV) method. This technique involves a pre-concentration step where Fe^{3+} is reduced to Fe^0 on the electrode surface in HNO_3 , followed by a stripping step in ASV where Fe^0 is oxidized back to Fe^{3+} . The results showed that HNO_3 with pH 1 is the optimum pH for measuring Fe^{3+} metal ions using Au/PLE electrodes with a test analyte concentration of 250 μM . The anodic peak of the Fe^{3+} metal ion appears at a potential of 0.55 V.

Keywords — Fe^{3+} , HNO_3 , Gold thin layer, Pencil Lead Electrode, Anodic Stripping Voltammetry

I. PENDAHULUAN

Ion Fe^{3+} merupakan mineral yang berperan penting dalam banyak proses biologis, namun konsentrasi Fe^{3+} yang tinggi akan menghambat proses penyerapan sehingga terjadi penumpukan dan mengganggu proses biologis [1], [2]. Keracunan Fe^{3+} akut dapat menyebabkan kerusakan hati, jantung, kanker, gangguan syaraf, diabetes, kelainan hormon dan sistem kekebalan tubuh [3].

Berdasarkan Peraturan Menteri Kesehatan Nomor 492/Menkes/Per/VII/2010 tahun 2010 kadar maksimum ion Fe^{3+} yang diperbolehkan adalah 0.3 mg/L dalam air minum. *World Health Organization* (WHO) menetapkan kadar maksimum ion Fe^{3+} sebesar 0.1 mg/L [4]. Metode yang biasa digunakan dalam analisis ion logam besi adalah *Flame Atomic Absorption Spectrometry* (AAS) [5], *UV-Vis Spectroscopy* (Karami et al., 2016), dan *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) [6]. Metode ini memiliki kelemahan dimana dibutuhkan ahli yang mumpuni dan biaya analisis yang mahal sehingga dinilai kurang praktis dalam praktiknya [7].

Analisa ion Fe^{3+} menggunakan sensor elektrokimia secara *Anodic Stripping Voltammetry* (ASV) telah banyak dilakukan sebelumnya. Ion Fe^{3+} berhasil dideteksi menggunakan teknik ASV dengan elektroda *boron-doped diamond* [8], elektroda *glassy carbon* [9], elektroda platinum [10] dan elektroda *bismuth-coated glassy carbon electrode* (BiFE) [11].

Pada penelitian ini, ion Fe^{3+} dideteksi menggunakan *pencil lead electrode* (PLE) yang dimodifikasi dengan lapisan tipis emas secara *Anodic Stripping Voltammetry* (ASV). Metode ASV dinilai efektif dalam melacak keberadaan ion logam karena adanya *preconcentration step* yang diikuti dengan tahap *stripping* pada pengukuran akumulasi analit [12]. Elektroda kerja PLE digunakan karena sifat konduktivitas yang baik, stabilitas yang baik, toksisitas rendah, murah, dan mudah ditemukan dengan kualitas yang seragam [13]. Peningkatan kinerja dari PLE dapat dilakukan dengan modifikasi permukaan elektroda. [14]. Film emas memiliki keunggulan sebagai bahan pelapis yang sangat baik untuk mengikat analit, efisien meningkatkan transfer muatan antara analit dan permukaan elektroda, sehingga secara luas digunakan sebagai platform modifikasi elektroda [15]. Oleh karena itu pada penelitian ini untuk pertama kali menggunakan PLE yang termodifikasi lapisan tipis emas (Au/PLE) untuk deteksi ion Fe^{3+} . Modifikasi lapisan tipis emas dilakukan dengan metode elektrodeposisi sehingga dapat meningkatkan konduktivitas listrik dan sifat elektrokatalitik pada permukaan elektroda kerja PLE [16], [17]. Deteksi ion Fe^{3+} menggunakan ASV dinilai lebih serdehana, sensitif, analisis yang cepat dan biaya yang murah. Penelitian fokus mempelajari pengaruh pH larutan elektrolit terhadap hasil pengukuran ASV dalam penentuan ion Fe^{3+} . pH larutan elektrolit dinilai berpotensi mempengaruhi aktivitas dari proses elektrokimia.

II. METODE PENELITIAN

A. Alat

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah gelas kimia, pipet mikro, labu ukur, cawan petri, *magnetic stirrer*, botol semprot, botol vial 10 mL, botol reagen 100 mL, pensil (PLE) *Debozz Leads* (0.9 mm, 2B) sebagai elektroda kerja, *teflon tube*, elektroda pembanding Ag/AgCl, elektroda pembantu Pt, tissu, potensiostat e-DAQ model EA163, dan seperangkat komputer.

B. Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck; Damstadt, Jerman), $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Jinan Future Chemical), KCl (Merck; Damstadt, Jerman), HNO_3 (Merck; Damstadt, Jerman) dan aquades (Novalindo).

C. Prosedur Penelitian

1. Preparasi PLE dengan Modifikasi Lapisan Tipis Emas

Elektroda PLE dimodifikasi dengan lapisan tipis emas menggunakan metode elektrodeposisi dalam larutan 50 μM $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan 0,1 M KCl. Potensial pada elektroda diterapkan dari 1,2 V hingga 0 V dengan *scan rate* 100 mV/s sebanyak 1 *cycle*.

2. Pengukuran Elektrokimia Elektroda Non Modifikasi PLE dan Elektroda Modifikasi Au/PLE dengan Metode Voltametri Siklik (CV)

Karakterisasi elektrokimia PLE dan Au/PLE terhadap ion Fe^{3+} dipelajari dengan voltametri siklik. Larutan mengandung 5 mM FeCl_3 dan 0.1 M HNO_3 diukur pada *scan rate* 50 mV/s dengan *scan potential* dari 0.8V hingga 0 V.

3. Perbandingan Elektroda Non Modifikasi PLE dan Elektroda Modifikasi Au/PLE dengan Metode Anodic Stripping Voltammetry (ASV)

Pengukuran ASV terdiri dari dua tahapan. Tahap pertama yaitu prakonsentrasi dengan potensial deposisi (E_{dep}) -0,5 V terhadap Ag/AgCl selama 200 detik dalam larutan elektrolit yang diaduk. Setelah waktu kesetimbangan 15 detik, potensial elektroda diatur dengan *scan potential* dari -0,5 hingga +1,4 V, dengan frekuensi 20 Hz, pulsa amplitudo 25 mV dan *amplitude step* langkah 4 mV [18].

4. Variasi pH

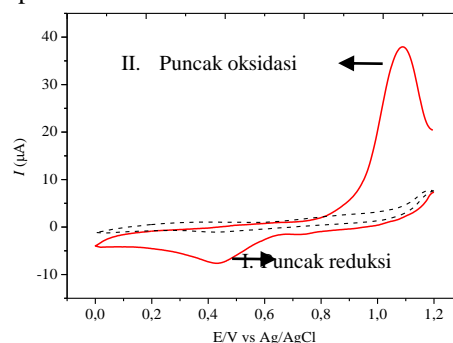
Variasi pH dilakukan pada larutan elektrolit HNO_3 dalam larutan uji Fe^{3+} 250 μM . Metode ASV diterapkan pada pengukuran dengan *scan rate* of 50 mV/s. Variasi pH HNO_3 yang diterapkan pada pengukuran ini adalah pH 1, pH 2 dan pH 3.

III. HASIL PENELITIAN

A. Modifikasi PLE dengan Lapisan Tipis Emas Secara Elektrodeposisi

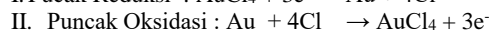
Elektrodeposisi adalah teknik elektrokimia yang menggunakan reaksi redoks untuk menghasilkan lapisan tipis

pada permukaan elektroda [19]. Gambar 1 merupakan voltammogram 50 μM HAuCl_4 dalam 0,1 M KCl pada permukaan PLE dengan teknik *sweeping-potential* elektrodeposisi.



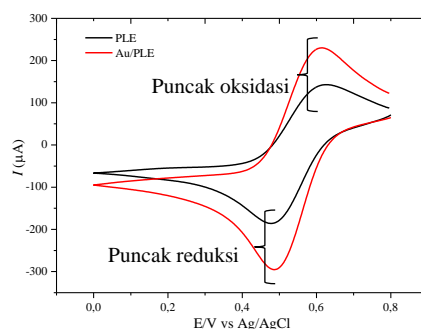
Gambar 1. Voltammogram siklik modifikasi PLE dalam larutan 50 μM HAuCl_4 dan 0,1 M KCl dengan *scan rate* 100 mV/s

Potensial puncak reduksi terukur pada 0.43 V dan potensial puncak oksidasi terukur pada 1.08 V terhadap Ag/AgCl. Puncak reduksi dan oksidasi yang muncul pada voltammogram menandakan keberhasilan elektrodeposisi emas pada permukaan PLE, sehingga elektroda ini dapat direpresentasikan sebagai *Pencil Lead Electrode* termodifikasi lapisan tipis emas (Au/PLE) [20]. Reaksi redoks yang terjadi pada elektroda adalah:



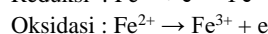
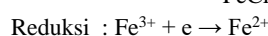
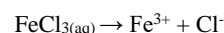
B. Pengukuran Elektrokimia Pada Elektroda Non Modifikasi PLE dan Elektroda Modifikasi Au/PLE dengan Metode Voltametri Siklik (CV)

Metode CV adalah metode awal dalam elektrokimia yang berisi informasi kualitatif mengenai reaksi elektrokimia yang terjadi pada permukaan elektroda [21]. Ion Fe^{3+} dideteksi secara elektrokimia dengan metode CV menggunakan elektroda Au/PLE. Elektroda PLE dan Au/PLE diukur dalam larutan uji 5mM FeCl_3 dan 0.1 M HNO_3 (gambar 2).



Gambar 2. Voltammogram siklik dari PLE dan Au/PLE dalam 5mM FeCl_3 dan 0.1 M HNO_3 pada *scan rate* 50mV/s

Reaksi redoks yang terjadi pada elektroda adalah:

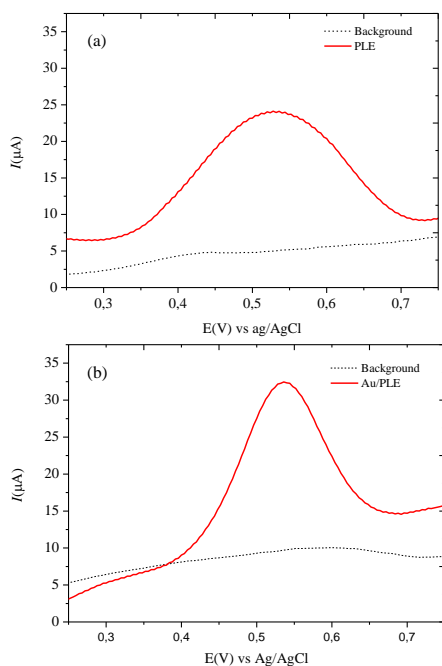


Voltammogram siklik yang dihasilkan berbentuk *quasi-reversible* dimana arus dikontrol oleh laju muatan dan transfer

massa elektron. Rasio arus puncak anodik ke katodik berada pada satu voltammogram [22]. Kinerja elektroda Au/PLE memberikan hasil yang lebih baik daripada elektroda PLE tanpa modifikasi. Potensial reduksi dan oksidasi pada kedua elektroda berada pada 0.45 V dan 0.57V. Arus puncak oksidasi yang dihasilkan menggunakan Au/PLE hadir pada 245 μ A dan arus puncak reduksi hadir pada 325 μ A. Perbedaan arus puncak yang signifikan disebabkan peningkatan sifat elektrokatalitik permukaan elektroda yang dimodifikasi menggunakan Au secara elektrodeposisi [16], [23].

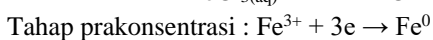
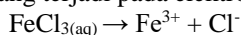
C. Perbandingan Elektroda Non Modifikasi PLE dan Elektroda Modifikasi Au/PLE dengan Metode Anodic Stripping Voltammetry (ASV)

Pemindaian secara anodik dilakukan untuk melihat puncak oksidasi ion Fe^{3+} . Dalam teknik ASV, terjadi 2 tahapan yang menyertai pemindaian ion logam analit yaitu tahap prakonsentrasi dan tahap stripping. Gambar 3 menunjukkan voltammogram square-wave anodic stripping voltammetry (SWASV) pada pengukuran PLE (a) dan Au/PLE (b) dalam larutan uji 250 μ M $FeCl_3$ dan 0.1 M HNO_3 sebagai supporting electrolyte. Tahapan prakonsentrasi dilakukan pada potensial deposisi -0.5 V terhadap Ag/AgCl yang disertai proses pengadukan selama 200 detik, step potential 5mV, amplitude 25 mV, dan frekuensi 20 Hz.



Gambar 3. Voltammogram SWASV pada pengukuran PLE (a) dan Au/PLE (b) dalam larutan uji 250 μ M $FeCl_3$ dan 0.1 M HNO_3

Reaksi redoks yang terjadi pada elektroda adalah:



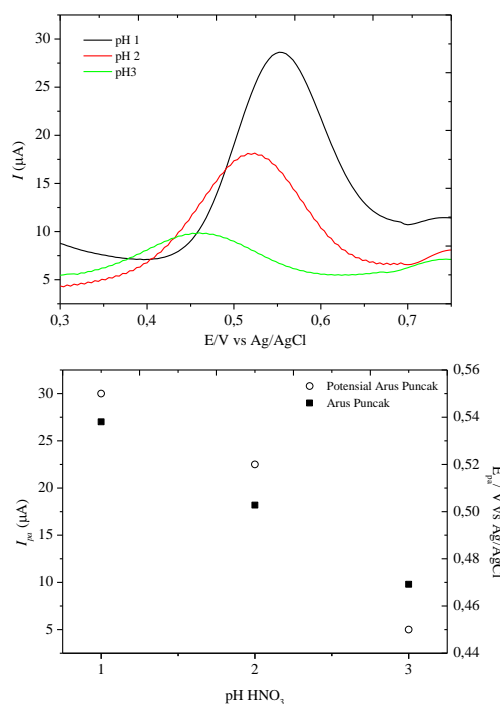
Pada tahap prakonsentrasi Fe^{3+} tereduksi menjadi Fe^0 dan terakumulasi pada permukaan elektroda, kemudian pada

tahap stripping Fe^0 teroksidasi menjadi Fe^{3+} dan terekam dalam bentuk voltammogram anodik stripping. ASV dipercaya dapat meningkatkan kesensitifan untuk deteksi logam karena melibatkan tahap prakonsentrasi, sehingga meningkatkan kesensitifan analit

Potensial arus puncak yang diperoleh dari kedua elektroda berada pada potensial 0.54 V. Berdasarkan puncak oksidasi, elektroda Au/PLE mengalami kenaikan arus puncak dibandingkan dengan elektroda PLE. Hal ini disebabkan karena lapisan tipis Au yang terbentuk pada permukaan elektroda PLE dapat memperbesar luas permukaan dan efek katalitik Au yang terdeposisi pada PLE [20], sehingga meningkatkan sensitifitas elektroda [24].

D. Pengaruh Variasi pH

Variasi pH pada respon SWASV diukur dalam larutan uji 250 μ M $FeCl_3$ dan HNO_3 dengan variasi pH 1, pH 2 dan pH 3. Gambar 4 menunjukkan voltammogram SWASV. Seiring bertambahnya kenaikan pH yang diterapkan pada pengukuran, potensial puncak oksidasi yang diperoleh semakin bergeser kearah yang lebih negatif. Hal ini menunjukkan arus puncak oksidasi sangat bergantung dengan besar pH yang diterapkan pada supporting electrolyte.



Gambar 4. Pengaruh pH terhadap arus puncak (I_{pa}) dan potensial puncak oksidasi (E_{pa}) pada elektroda Au/PLE

Plot antara arus puncak (I_{pa}) dan pH mengalami kenaikan secara signifikan pada pH 1. Dapat disimpulkan bahwa HNO_3 dengan pH 1 merupakan pH optimum dalam pengukuran ion logam Fe^{3+} menggunakan elektroda Au/PLE. Oksidasi ion logam Fe^{3+} yang cepat salah satunya dihasilkan oleh HNO_3 [25], semakin meningkat konsentrasi elektrolit yang digunakan, berpengaruh terhadap kenaikan arus puncak yang dihasilkan [26].

IV. KESIMPULAN

Pada penelitian ini, elektroda Au/PLE diuji menggunakan metode SWASV untuk menentukan ion logam Fe^{3+} dalam *supporting electrolyte* HNO_3 dengan berbagai variasi pH. Modifikasi Au secara elektrodeposisi pada PLE memberikan hasil yang memuaskan baik secara CV maupun ASV dibandingkan PLE tanpa modifikasi. Peningkatan arus puncak disebabkan oleh efek elektrokatalitik Au/PLE. Respon SWASV terhadap pengaruh pH menunjukkan kondisi optimum pengukuran ion logam Fe^{3+} berada pada pH 1 dengan HNO_3 sebagai *supporting electrolyte*.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Laboratorium Kimia Universitas Negeri Padang yang telah memfasilitasi penulis dalam melakukan penelitian ini. Selanjutnya, penulis juga mengucapkan terima kasih kepada Bapak/Ibu dosen yang Departemen Kimia atas bimbingan dan arahnya.

REFERENSI

- [1] J. Albretsen, "The toxicity of iron, an essential element," Champaign and Urbana, Feb. 2006.
- [2] S. B. Hooser, "Iron," in *Veterinary Toxicology: Basic and Clinical Principles: Third Edition*, Elsevier, 2018, pp. 433–437.
- [3] M. Valko, H. Morris, and M. T. D. Cronin, "Metals, Toxicity and Oxidative Stress," 2005.
- [4] M. Kumar and A. Puri, "A review of permissible limits of drinking water," *Indian Journal of Occupational and Environmental Medicine*, vol. 16, no. 1, pp. 40–44, Jan. 2012.
- [5] T. Shamspur, I. Sheikhshoae, and M. H. Mashhadizadeh, "Flame atomic absorption spectroscopy (FAAS) determination of iron(III) after preconcentration on to modified analcime zeolite with 5-((4-nitrophenylazo)-N-(2',4'-dimethoxyphenyl)salicylaldimine by column method," *J Anal At Spectrom*, vol. 20, no. 5, pp. 476–478, May 2005.
- [6] H. Z. Senyuva, H. Z. S. D. Yurtsever SARICA, and T. Ozden, "Simultaneous Determination of Fe(II) and Fe(III) in Pharmaceutical Samples by Post-Column Derivatization/HPLC," 2001.
- [7] F. Dara and Y. S. Ridwan, "Determination of Iron (Fe) and Calcium (Ca) in NIST SRM 1566b (Oyster tissue) using Flame Atomic Absorption Spectrometry (F-AAS) by Standard Addition Method," 2011.
- [8] R. Ferreira, J. Chaar, M. Baldan, and N. Braga, "Simultaneous voltammetric detection of Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} in fuel ethanol using anodic stripping voltammetry and boron-doped diamond electrodes," *Fuel*, vol. 291, May 2021.
- [9] J. F. Van Staden and M. C. Matoetoe, "Simultaneous determination of traces of iron(II) and iron(III) using differential pulse anodic stripping voltammetry in a flow-through configuration on a glassy carbon electrode," *Anal Chim Acta*, vol. 376, no. 3, pp. 325–330, Dec. 1998.
- [10] N. Scheers, T. Andlid, M. Alminger, and A. S. Sandberg, "Determination of Fe^{2+} and Fe^{3+} in aqueous solutions containing food chelators by differential pulse anodic stripping voltammetry," *Electroanalysis*, vol. 22, no. 10, pp. 1090–1096, 2010.
- [11] R. Segura, M. I. Toral, and V. Arancibia, "Determination of iron in water samples by adsorptive stripping voltammetry with a bismuth film electrode in the presence of 1-(2-piridylazo)-2-naphthol," *Talanta*, vol. 75, no. 4, pp. 973–977, May 2008.
- [12] C. Zhang *et al.*, "Determination of Cd^{2+} and Pb^{2+} based on mesoporous carbon nitride/self-doped polyaniline nanofibers and squarewave anodic stripping voltammetry," *Nanomaterials*, vol. 6, no. 1, 2016.
- [13] Annu, S. Sharma, R. Jain, and A. N. Raja, "Review—Pencil Graphite Electrode: An Emerging Sensing Material," *J Electrochem Soc*, vol. 167, no. 3, p. 037501, 2020.
- [14] A. A. Saeed *et al.*, "Electrocatalytic Nitrite Determination Using Iron Phthalocyanine Modified Gold Nanoparticles," 2015.
- [15] H. C. Chiang, Y. Wang, Q. Zhang, and K. Levon, "Optimization of the electrodeposition of gold nanoparticles for the application of highly sensitive, label-free biosensor," *Biosensors (Basel)*, vol. 9, no. 2, Jun. 2019.
- [16] N. D. Zakaria *et al.*, "Effect of Supporting Background Electrolytes on the Nanostructure Morphologies and Electrochemical Behaviors of Electrodeposited Gold Nanoparticles on Glassy Carbon Electrode Surfaces," *ACS Omega*, vol. 6, no. 38, pp. 24419–24431, Sep. 2021.
- [17] A. N. Kawde, N. Baig, and M. Sajid, "Graphite pencil electrodes as electrochemical sensors for environmental analysis: A review of features, developments, and applications," *RSC Advances*, vol. 6, no. 94, Royal Society of Chemistry, pp. 91325–91340, 2016.
- [18] Trisna K. Sari, Jiye Jin, Rahmiana Zein, and Edison Munaf, "Anodic Stripping Voltammetry for the Determination of Trace Cr(VI) with Graphite/Styrene-Acrylonitrile Copolymer Composite Electrodes," *Analytical Science*, vol. 33, Jul. 2018.
- [19] M. Jing, T. Wu, G. Zou, H. Hou, and X. Ji, "Chapter 9 - Nanomaterials for electrochemical energy storage," in *Nanoscale Electrochemistry*, A. J. Wain and E. J. F. Dickinson, Eds., in *Frontiers of Nanoscience*, vol. 18, Elsevier, 2021, pp. 421–484.
- [20] T. Kumala Sari, R. Riga, and M. Zubir, "Eksakta Article Pencil Lead Electrode Modified with Gold Thin Layer for Voltammetric Detection of Chromium(VI)," vol. 22, pp. 145–153.
- [21] J. Wang, *Analytical electrochemistry*. Wiley-VCH, 2000.
- [22] Z. (Daniel Z. Wang, U. Wille, and E. Juaristi, "Cyclic Voltammetry," pp. 16–18, 2017.
- [23] M. Abdul Aziz and A. N. Kawde, "Gold nanoparticle-modified graphite pencil electrode for the high-sensitivity detection of hydrazine," *Talanta*, vol. 115, pp. 214–221, 2013.
- [24] I. A. Tayeb and K. Abdul Razak, "Development of Gold Nanoparticles Modified Electrodes for the Detection of Heavy Metal Ions," in *Journal of Physics: Conference Series*, Institute of Physics Publishing, Sep. 2018.
- [25] A. I. (Arthur I. Vogel and G. Svehla, *Vogel's Textbook of Macro and semimicro qualitative inorganic analysis*. Longman, 1979.
- [26] D. A. Tefankjian, "Application of cathodic protection," *SPE Reprint Series*, no. 46, pp. 69–85, 1997.