

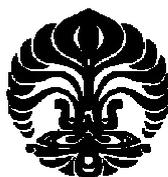
UNIVERSITAS INDONESIA

**DETEKSI ION As^{3+} DAN As^{5+} PADA ELEKTRODA KARBON
DENGAN METODE *ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY***

TESIS

**YULIWARNI
0806422031**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI KIMIA S2
DEPOK
DESEMBER 2010**



UNIVERSITAS INDONESIA

**DETEKSI ION As^{3+} DAN As^{5+} PADA ELEKTRODA KARBON
DENGAN METODE *ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY***

Tesis

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Master sains

**YULIWARNI
0806422031**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI KIMIA
DEPOK
DESEMBER 2010**

LEMBAR PERNYATAAN ORISINALITAS

Tesis ini adalah hasil karya saya sendiri, dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : Yuliwarni
NPM : 0806422031
Tanda Tangan :
Tanggal :

HALAMAN PENGESAHAN

Tesis ini diajukan oleh :
Nama : Yuliwarni
NPM : 0806422031
Program Studi : Kimia
Judul Skripsi : Deteksi Ion As^{3+} dan As^{5+} pada Elektroda Karbon dengan Metode *Anodic Stripping Voltammetry*

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Dr.Ivandini Tribidasari (.....)
Penguji : Dr. Jarnuzi Gunlazuardi (.....)
Penguji : Dr. Widayanti Wibowo (.....)
Penguji : Dr. Yoki Yulizar (.....)
Penguji : Dr. Yuni Krisyuningsih (.....)

Ditetapkan di :

Tanggal :

KATA PENGANTAR

Puji syukur saya panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa, karena atas berkat dan rahmat-Nya, saya dapat menyelesaikan tesis ini. Penulisan tesis yang berjudul “Deteksi Ion As^{3+} dan As^{5+} pada Elektroda Karbon dengan Metode *Anodic Stripping Voltammetry*” ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Magister Sains Jurusan Kimia pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia.

Dalam penyusunan tesis ini penulis telah mendapatkan bantuan, dukungan, bimbingan serta saran dari berbagai pihak. Oleh karena itu dengan segala kerendahan hati penulis ingin mengucapkan rasa terima kasih yang sedalam-dalamnya kepada keluarga yang selalu memberikan dukungan, perhatian, semangat, dan kesabaran sampai terselesaikannya perkuliahan dan pembuatan tesis ini. Penulis pun ingin mengucapkan terima kasih kepada :

1. Ibu Dr. Ivandini Tribidasari A. selaku pembimbing I yang dengan sabar membimbing dan memberikan masukan, saran, arahan, serta diskusi yang sangat berarti bagi penulis selama penelitian berlangsung hingga tersusunnya tesis ini. Juga mohon dimaafkan bila selama ini ada yang tidak berkenan di hati.
2. Bapak Dr. Endang Saepudin selaku pembimbing akademis yang memberikan saran kepada penulis.
3. Bapak Dr. Ridla Bakri, M.Phil selaku ketua Departemen Kimia.
4. Bapak dan Ibu Dosen yang telah memberikan wawasan dan ilmu pengetahuan kepada penulis.
5. Bapak Hedi, Mba Ina, Mba Cucu, Mba Emma dan Mba Tri yang telah membantu dalam peminjaman alat dan penyediaan bahan.
6. Bapak Marji, Mas Edi, Bapak Trisno, Bapak Amin, Bapak Kiri, serta seluruh karyawan dan karyawan Departemen Kimia FMIPA UI. Terima kasih atas bantuannya selama ini.

7. Kepala Dinas Pendidikan DKI Jakarta dan staf yang telah memberikan dukungan perijinan dan dana dalam masa perkuliahan dan penelitian
8. Drs. Syamsu Arifin, selaku kepala SMA Negeri 48 Jakarta
9. Dra. Hj. Sri Utami, selaku kepala SMA Swasta Angkasa 1 Jakarta.
10. Drs. Rawuh Prihanto dan Zurneviyanti, S.Si, kakak dan kakak ipar yang baik hati dan ikut memotivasi penulis dalam merampungkan tesis ini
11. Drs. H. Sardjiman, MM dan Hj. Sugiyem, kakak dan kakak ipar yang baik hati dan ikut memotivasi penulis dalam merampungkan tesis ini
12. Para sahabat seangkatan , khususnya Bu lilik, Bu Saryanti, Bu Nasridah , Bu Tini, Pak Amin, Pak Doharman, Pak Wahyu, Pak Parno, Pak Netra, yang banyak membantu studi penulis, dan atas segala suka duka yang kita tempuh bersama selama kuliah di program pasca sarjana.
13. Rekan-rekan di SMA Negeri 48 Jakarta dan rekan-rekan SMA Swasta Angkasa 1 Jakarta, yang banyak memberikan kesempatan dan peluang di dalam belajar dan merampungkan tesis ini
14. Faiza, Feni, Dante, pak Cholid, Pak Anton, Mas Iman, dan Destya atas dukungan dan semangatnya.

Bagaimanapun tesis ini masih memiliki banyak kekurangan karena adanya keterbatasan dan kemampuan penulis, oleh karena itu diharapkan kritik dan saran dari pembaca yang sifatnya membangun guna menyempurnakan tesis ini. Akhirnya penulis mengucapkan terima kasih kepada segenap pihak yang banyak membantu dan tidak dapat disebutkan namanya satu persatu dalam kata pengantar ini, atas segala bantuannya penulis mengucapkan terimakasih.

Penulis

2010

**LEMBAR PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Yuliwarni
NPM : 0806422031
Program Studi : Kimia
Departemen : Kimia
Fakultas : MIPA
Jenis karya : Tesis

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty Free Right*) atas karya ilmiah saya yang berjudul :
Deteksi Ion As^{3+} dan As^{5+} pada Elektroda Karbon dengan Metode *Anodic Stripping Voltammetry*

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/format-kan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (database), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok
Pada tanggal : Desember 2010
Yang menyatakan

(Yuliwarni)

ABSTRAK

Nama : Yuliwarni
Program Studi : Kimia
Judul : Deteksi Ion As^{3+} dan As^{5+} pada Elektroda Karbon dengan
Metode Anodic Stripping Voltammetry

Deteksi secara elektrokimia dari campuran larutan As^{3+} dan As^{5+} dalam larutan yang mengandung ion Au^{3+} telah dilakukan dengan Metode *Anodic Stripping Voltammetry* menggunakan elektroda kerja *glassy carbon*. Elektroda platina digunakan sebagai elektroda pendukung, dan elektroda reference Ag/AgCl. Metode yang digunakan berdasarkan stripping oksidasi dari As^0 yang terdeposit pada elektroda karbon. Kondisi optimum yang diperoleh untuk deteksi As^{3+} diperoleh pada potensial deposisi -500 mV, waktu deposisi 180 detik, dan scan rate 100mV/s. Sedangkan untuk mereduksi As^{5+} dibutuhkan potensial yang lebih besar (negatif) untuk memenuhi energi aktivasi As^{5+} . Sehingga kondisi optimum yang digunakan untuk deteksi As^{5+} adalah pada potensial -1500mV, waktu deposisi 60 s, dan scan rate 200 mV/s. Dengan mengaplikasikan kedua kondisi tersebut As^{3+} dan As^{5+} dapat dibedakan dalam campuran dengan perhitungan secara matematis. Respon linier diamati untuk larutan As^{3+} pada daerah konsentrasi 0- 35 ppm ($R^2 = 0,985$), dan untuk larutan As^{5+} pada daerah konsentrasi 0- 250 ppm ($R^2 = 0,971$). Batas deteksi 3,56 dan 31,05 ppm dapat dicapai untuk masing-masing As^{3+} dan As^{5+} dalam campuran larutan. Kedapatulangan yang baik diperoleh untuk stripping voltammetry dari As^{3+} dan As^{5+} dengan ($n = 15$) RSD sebesar 3,95 % dan 3,54 %.

Kata Kunci : As^{3+} , As^{5+} , *anodic stripping voltammetry*, *glassy carbon*, Au^{3+}
xiv+47 halaman ; 29 gambar
Daftar Pustaka : 21 (1991-2009)

ABSTRACT

Name : Yuliwarni
Program Study : Chemistry
Title : Anodic Stripping Voltammetry of inorganic species of As^{3+} and As^{5+} at glassy carbon electrodes

Electrochemical detection of mixture solutions of As^{3+} and As^{5+} in the presence of Au^{3+} has been investigated by stripping voltammetry at glassy carbon electrodes. The method was performed based on stripping oxidation of As^0 deposited at the electrode surface. Whereas As^{3+} can be deposited by simple electrochemical reduction of As^{3+} to As^0 at -500 mV (vs. Ag/AgCl), much higher potential is required to overcome the activation energy of As^{5+} reduction. Optimum condition for As^{3+} deposition observed at the potential of -500 mV, scan rate of 100 mV/s and deposition time of 180 s. On the other hand, optimum condition for As^{5+} deposition was achieved at the potential of -1500 mV, scan rate of 200 mV/s and deposition time of 60 s. Therefore, to differentiate As^{3+} and As^{5+} quantification in a mixture solution, both stripping voltammetry methods should be performed and calculated mathematically. Good linear responses were observed for each standard solution of As^{3+} and As^{5+} . Linear calibration curve could also be achieved for a series concentrations of 50-250 ppm As^{5+} ($r^2 = 0.971$) and for a series concentrations of 0-35 ppm As^{3+} ($r^2 = 0.985$). Detection limits of 3,56 ppm and 31,05 ppm can be achieved for As^{3+} and As^{5+} in a mixture solution, respectively. Good reproducibility was shown for stripping voltammetry of As^{3+} and As^{5+} with an RSD ($n = 15$) of 3,95% and 3,54%, respectively.

Key Words : Total inorganic arsenic, Stripping voltammetry, glassy carbon, gold
xiv+47 page : 29 picture
Bibliography : 21 (1991-2009)

DAFTAR ISI

Halaman

KATA PENGANTAR	iv
ABSTRAK	vii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xiv
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang Masalah.....	1
1.2 Perumusan Masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Hipotesis.....	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Elektrokimia.....	5
2.1.1 Sel Elektrokimia.....	5
2.1.2 Sistem Elektroda	6
2.2 Voltammetri	7
2.2.1 Pengertian Voltammetri	7
2.2.2 <i>Anodic Stripping Voltammetri</i>	8
2.3 Elektroda Karbon	9
2.3.1 <i>Glassy Carbon</i>	10
2.4 Emas (Au)	11
2.5 Arsen (As).....	11
2.5.1 Sumber-sumber Arsen.....	12
2.5.1.1 Alam.....	12
2.5.1.2 Bahan-bahan Industri	12
2.5.1.2 Bahan obat-obatan dan herbal.....	13
BAB III PERCOBAAN	14
3.1 Alat dan Bahan.....	14
3.1.1 Bahan	14
3.1.2 Peralatan.....	14
3.2 Cara Kerja	14
3.2.1 Pembuatan Larutan.....	14
3.2.1.1 Pembuatan Larutan HCl 0,1 M	14
3.2.1.2 Pembuatan larutan stok HAuCl_4	14
3.2.1.3 Pembuatan stok larutan As^{5+}	15
3.2.1.3.1 Pembuatan larutan As^{5+} dengan berbagai konsentrasi.....	15
3.2.1.4 Pembuatan stok larutan As^{3+}	15
3.2.1.4.1 Pembuatan larutan As^{3+} dengan berbagai konsentrasi	15
3.2.2 Preparasi Elektroda Karbon	16
3.2.3 Penentuan Kurva Kalibrasi Linier.....	16
3.2.3.1 Penentuan Kurva Kalibrasi Linier untuk As^{3+}	16
3.2.3.2 Penentuan Kurva Kalibrasi Linier untuk As^{5+}	16

3.2.4 Pengukuran kondisi optimum pengukuran campuran As^{3+} dan As^{5+}	17
3.2.4.1 Penentuan waktu deposisi optimum.....	17
3.2.4.2 Penentuan potensial deposisi optimum.....	17
3.2.4.3 Penentuan kurva kalibrasi untuk campuran As^{5+} 50 ppm dan As^{3+} (15-35 ppm)	17
3.2.4.3 Penentuan kurva kalibrasi untuk campuran As^{3+} 15 ppm dan As^{5+} (50-250 ppm)	17
3.2.5 Penentuan reproducibility elektroda karbon	17
3.2.6 Penentuan Batas deteksi.....	18
3.2.7 Aplikasi untuk Analisis Kandungan Logam dalam Sampel Air.....	18
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	19
4.1 Preparasi Elektroda Karbon	19
4.2 <i>Anodic stripping voltammetry</i> As^{3+} pada elektroda karbon (glassy carbon)..	20
4.3 <i>Anodic stripping voltammetry</i> As^{5+} pada elektroda karbon (glassy carbon)..	21
4.4 Penentuan kurva kalibrasi linier untuk As^{3+}	23
4.5 Penentuan kurva kalibrasi linier untuk As^{5+}	24
4.6 Optimasi kondisi pengukuran As^{3+} dan As^{5+} pada elektroda GC.....	26
4.6.1 Penentuan waktu deposisi optimum As^{3+} dan As^{5+} pada kondisi 1	26
4.6.2 Penentuan potensial deposisi optimum As^{3+} dan As^{5+}	28
4.6.3 Penentuan waktu deposisi optimum As^{3+} dan As^{5+} pada kondisi 2.....	30
4.6.4 Penentuan potensial deposisi optimum As^{3+} dan As^{5+} kondisi 2.....	32
4.7 Penentuan kurva kalibrasi linier untuk campuran As^{3+} konsentrasi tetap dan As^{5+} dengan berbagai konsentrasi.....	34
4.8 Penentuan kurva kalibrasi linier untuk campuran As^{5+} konsentrasi tetap dan As^{3+} dengan berbagai konsentrasi.....	35
4.9 Penentuan batas deteksi elektroda GC untuk larutan As^{3+} dan As^{5+}	37
4.10 Penentuan kedapatulangan elektroda GC	37
4.11 Aplikasi untuk Analisis kandungan ion As^{3+} dan As^{5+} dalam sampel air....	40
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	43
5.1 Kesimpulan	43
5.2 Saran	43
DAFTAR PUSTAKA	44

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. Skema sel. (a) Sel Dua Elektroda (b) Sel Tiga Elektroda.....	6
Gambar 2.2. Gambar proses Anodic stripping Voltammetri.....	8
Gambar 2.3. Contoh hasil <i>Stripping</i> Voltamogram ion logam.....	9
Gambar 2.4. Sel elektrokimia tiga elektroda.....	9
Gambar 2.5. Glassy Carbon berbentuk lempengan dan belum di <i>polish</i>	11
Gambar 4.1. Stripping voltamogram GC larutan As^{3+} 15 ppm dalam HCl 0,1 M (a) tanpa kehadiran Au^{3+} 1mM dan (b) dengan kehadiran Au^{3+} 1mM.....	21
Gambar 4.2 Stripping voltamogram GC larutan 50 ppm As^{5+} dalam HCl 0,1 M (a) tanpa kehadiran Au^{3+} 1mM (b) dengan kehadiran Au^{3+} 1mM.....	22
Gambar 4.3. Stripping voltamogram GC dalam berbagai variasi Konsentrasi As^{3+} (0–25ppm) dalam HCl 0,1 M dengan kehadiran ion Au^{3+} , Potensial deposisi = -500 mV, <i>scan rate</i> = 100 mV/s dan waktu deposisi = 180 s.....	23
Gambar 4.4. Plot respon arus terhadap variasi konsentrasi As^{3+} (0 – 25 ppm) dalam HCl 0,1 M dengan kehadiran ion Au^{3+} , potensial deposisi = -500 mV, <i>scan rate</i> = 100 mV/s dan waktu deposisi = 180 s.....	24
Gambar 4.5. Stripping voltamogram GC dalam berbagai variasi konsentrasi As^{5+} (50 – 250 ppm) dalam HCl 0,1 M dengan kehadiran ion Au^{3+} , potensial deposisi = -1500 mV, <i>scan rate</i> = 200 mV/s dan waktu deposisi = 60 s.....	25
Gambar 4.6 Plot respon arus terhadap berbagai variasi konsentrasi As^{5+} (50 – 250 ppm) dalam HCl 0,1 M dengan kehadiran ion Au^{3+} , potensial deposisi = -1500 mV, <i>scan rate</i> = 200 mV/s dan waktu deposisi = 60 s.....	27
Gambar 4.7 <i>stripping</i> votamogram GC pada campuran larutan As^{3+} (15 ppm) dan As^{5+} (50 ppm) dengan variasi waktu deposisi, potensial deposisi = -500 mV dan <i>scan rate</i> = -100 mV/s.....	27
Gambar 4.8 Plot respon arus pada campuran larutan As^{3+} (25 ppm) dan As^{5+} (50 ppm) dengan variasi waktu deposisi, potensial deposisi = -500 mV dan <i>scan rate</i> = -100 mV/s.....	27
Gambar 4.9 <i>Stripping</i> voltamogram GC pada campuran larutan As^{3+} (25 ppm) dan As^{5+} (50 ppm) dengan variasi potensial deposisi, waktu deposisi = 180 s dan <i>scan rate</i> = -100 mV/s.....	29
Gambar 4.10 Plot respon arus pada campuran larutan As^{3+} (25 ppm) dan As^{5+} (50 ppm) dengan variasi potensial deposisi, waktu deposisi = 180 s dan <i>scan rate</i> = -100 mV/s.....	29

Gambar 4.11 <i>stripping</i> votamogram GC pada campuran larutan As^{3+} (15 ppm) dan As^{5+} (50 ppm) dengan variasi waktu deposisi, potensial deposisi = -1500 mV dan <i>scan rate</i> = -200 mV/s.....	31
Gambar 4.12. Plot respon arus pada campuran larutan As^{3+} (25 ppm) dan As^{5+} (50 ppm) dengan variasi waktu deposisi, potensial deposisi = -1500 mV dan <i>scan rate</i> = -200mV/s.....	31
Gambar 4.13 <i>stripping</i> votamogram GC pada campuran larutan As^{3+} (15 ppm) dan As^{5+} (50 ppm) dengan variasi potensial deposisi, waktu deposisi = 60 s dan <i>scan rate</i> = -200 mV/s.....	33
Gambar 4.14 Plot respon arus pada campuran larutan As^{3+} (15 ppm) dan As^{5+} (50 ppm) dengan variasi potensial deposisi, waktu deposisi = 60 s dan <i>scan rate</i> = -200 mV/s.....	33
Gambar 4.15 <i>Stripping</i> voltamogram GC dalam campuran As^{5+} 50 ppm dengan As^{3+} (15-35ppm) dengan kondisi optimum As^{5+} , potensial deposisi -500 mV, <i>scan rate</i> = 100 mV/s, dan waktu deposisi = 180 s.....	34
Gambar 4.16 Plot respon arus dalam campuran As^{5+} 50 ppm dengan As^{3+} (15-35ppm) dengan kondisi optimum As^{5+} , potensial deposisi -500 mV, <i>scan rate</i> = 100 mV/s, dan waktu deposisi = 180 s.....	35
Gambar 4.17 <i>Stripping</i> voltamogram GC dalam campuran As^{3+} 15 ppm dan As^{5+} (50 ppm-250 ppm) dengan kondisi optimum untuk As^{5+} , potensial deposisi = -1500 mV, <i>scan rate</i> 200 mV/s, dan waktu deposisi 60 s.....	36
Gambar 4.18 Plot respon arus dalam campuran As^{3+} 15 ppm dan As^{5+} (50 ppm-250 ppm) dengan kondisi optimum untuk As^{5+} , potensial deposisi = -1500 mV, <i>scan rate</i> 200 mV/s, dan waktu deposisi 60 s.....	37
Gambar 4.19 <i>Stripping</i> Voltamogram kedapatulangan pada campuran larutan Arsen(III) 15 ppm dengan arsen(V) 50 ppm, waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1500 mV, dan <i>scan rate</i> 200 mV/ s.....	38
Gambar 4.20 Respon kuat arus kedapatulangan pada campuran larutan As^{3+} 15 ppm dan As^{5+} 50 ppm dengan kondisi optimum untuk As^{5+} , waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1500 mV, dan <i>scan rate</i> 200 mV/ s.....	39
Gambar 4.21 <i>Stripping</i> Voltamogram kedapatulangan pada campuran larutan As^{3+} 15 ppm dan As^{5+} 50 ppm dengan kondisi optimum untuk As^{3+} , waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan <i>scan rate</i> 100 mV/ s.....	39
Gambar 4.22 Respon kuat arus kedapatulangan pada campuran larutan As^{3+} 15 ppm dengan As^{5+} 50 ppm, kondisi optimum untuk As^{5+} , waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1500 mV, dan <i>scan rate</i> 200 mV/ s.....	40

- Gambar 4.23 *Anodic stripping* voltamogram pengukuran sampel air minum dalam kemasan pada elektroda *glassy carbon* kondisi I (potensial deposisi -500 mV, waktu deposisi 180 s, dan scan rate 100 mV/s).....41
- Gambar 4.24 *Anodic stripping* voltamogram pengukuran sampel air minum dalam kemasan pada elektroda *glassy carbon* kondisi II (potensial deposisi -1500 mV, waktu deposisi 60 s, dan scan rate 200 mV/s).....41

Daftar Lampiran

Lampiran 1 : Skema kerja penelitian.....	46
Lampiran 2 : Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi konsentrasi As^{3+} pada GC, potensial deposisi = - 500 mV, waktu deposisi = 180 s, scan rate = 100 mV/s.....	47
Lampiran 3 : Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi konsentrasi As^{5+} pada GC, potensial deposisi = - 1500 mV, waktu deposisi = 60 s, scan rate = 200 mV/s.....	48
Lampiran 4 : Data tinggi arus dan penentuan RSD serta kedadapatulangan elektroda Kondisi 1.....	49

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Masalah kontaminasi arsenik pada lingkungan merupakan masalah global karena tingginya toksisitas terhadap organisme hidup dan distribusinya ke seluruh dunia. Kontaminasi arsenik umumnya terjadi pada air yang berasal dari alam, melalui erosi batuan, mineral dan tanah.

Negara dengan kontaminasi arsenik tertinggi adalah Bangladesh dan West Bengal, India, dimana kadar arsenik mencapai 2500 $\mu\text{g/L}$ dalam air tanah. Kontaminasi lainnya yaitu Amerika, Taiwan, Chile, Argentina, Turki, Cina, Nepal, Vietnam, dan Thailand. (Jaroon, 2009).

Penyakit kronik yang disebabkan oleh paparan arsen adalah luka pada kulit, respiratory, cardiovascular, gastrointestinal, genotoxic, mutagenic dan pencetus kanker. Karena tingginya masalah yang berkaitan dengan arsenik pada level rendah, US Environmental Protection (EPA) mengusulkan kadar standar arsenik untuk air minum di bawah Safe Water Amendments (SDWA), dengan menurunkan kadar kontaminan maksimum (MCL) dari 50 menjadi 10 $\mu\text{g/L}$. Sistem air minum harus memenuhi standar baru mulai bulan Januari 2006. (Yi He, 2004)

Meningkatnya arsenik telah ditemukan dalam air minum pada sebagian negara di dunia seperti Bangladesh, India, Inggris dan Thailand dan beberapa negara bagian di Amerika seperti California, Oregon, Massachusetts, Maine dan New Hampshire. Peningkatan arsenik yang dilaporkan dari literatur terjadi di Bangladesh, dimana sekitar lebih dari 44 distrik terkontaminasi arsenik dan telah diperkirakan 57 juta penduduk mengkonsumsi air minum yang terkontaminasi arsenik. Situasi Bangladesh telah dikategorikan wabah keracunan terbesar abad ini. Hal ini juga menunjukkan pentingnya pengembangan sistem pengukuran cepat pada tempat seperti kontaminan. Meskipun keakuratan dan teknik penapisan cepat untuk beberapa logam berat, seperti timah dan tembaga, telah dilaporkan menggunakan peralatan field portable, tidak ada peralatan portable yang tersedia secara komersial yang secara rutin dapat digunakan untuk penapisan arsenik dengan cepat. (Rosemary, 2002)

Dalam lingkungan alam, tingkat oksidasi arsenik: Seperti As(V), As (III), As (0), dan As (III) hadir dalam bentuk senyawa anorganik dan organik. Baru-baru ini, lebih dari 20 spesies arsenik berbagai tingkat racun telah diidentifikasi dalam lingkungan dan sistem-sistem biologis. Arsenik anorganik spesies, i.e. arsenite (As (III)) dan arsenate (As (V)), yang sebagian besar ditemukan di alam air, lebih beracun daripada spesies organik seperti asam monomethyl arsenik (MMA) dan dimethylarsonic asam (DMA) yang sebagian besar ditemukan dalam sampel biologis. Arsenobetaine (ASB) dan arsenocholine (ASC) banyak ditemukan di laut yang tidak beracun. Secara umum, organisme dapat mengkonversi spesies arsenik anorganik beracun menjadi spesies organik yang kurang beracun. Komponen arsen organik memiliki toksisitas yang lebih rendah dibandingkan dengan komponen arsen anorganik. (Jaroon. 2009)

Penentuan/ spesiasi arsenik sangat penting dan dikenal dengan baik. Berbagai teknik telah diajukan untuk menentukan arsenik, seperti spektrofotometri yang biasanya diterapkan untuk test kit lapangan, *hydride generation atomic absorption spectrometry* (Hg-AAS), *atomic fluorescence spectrometry* (AFS), juga ICP yang dikombinasikan dengan AES (*atomic emission spectrometry*), *mass spectroscopy method* (ICP-MS), Spektrometri sinar-X, *neutron activation analysis* (NAA), elektroforesis, *chemiluminescence* dan teknik elektrokimia. Saat ini, teknik yang mampu untuk menentukan beberapa arsenik anorganik dan spesies arsenik organik didasarkan pada pemisahan kromatografi digabungkan dengan ICP-MS, HG-AAS, atau deteksi AFS. Namun, metode ini membutuhkan instrumentasi canggih, biaya operasi yang tinggi dan sulit untuk diterapkan di lapangan. Di lain pihak, metode elektrokimia, seperti *stripping voltammetry* dan *stripping potentiometry* membutuhkan biaya lebih murah dan ukuran instrumentasi lebih kecil sehingga dapat diaplikasikan pada *on-site* analisis. Biasanya penentuan spesies arsenik anorganik lebih diutamakan karena pada arsenit (As^{3+}) 25-60 kali lebih beracun daripada arsenate (As^{5+}) dan beberapa ratus kali arsenic organik . (Jaroon. 2009)

Metode elektrokimia dengan teknik *stripping voltametry* untuk mengidentifikasi As^{3+} dan As^{5+} telah banyak dilakukan. Forsberg et al. menyelidiki keberadaan arsen dengan teknik *anodic stripping voltametry* (ASV) dengan berbagai elektroda (Hg, Au, Pt) dan menunjukkan bahwa Au memberikan respon paling sensitif terhadap reaksi oksidasi

arsen, ini disebabkan terbentuknya senyawa intermetalik Au-As yang stabil dalam tahap deposisi. Pada tahap stripping senyawa tersebut dioksidasi sehingga As^{3+} dapat dideteksi (Y.Song 2007, didalam Yamada 2007). Deteksi campuran As^{3+} dan As^{5+} dengan teknik *anodic stripping voltametry* (ASV) dengan elektroda boron- doped diamond (BDD) yang dimodifikasi emas menunjukkan bahwa elektroda ini dapat digunakan untuk mendeteksi As^{3+} dan As^{5+} di dalam campuran larutan dengan batas deteksi sebesar 5 dan 100 ppb. As^{3+} dapat didepositkan dengan reduksi secara elektrokimia pada potensial -400 V(vs Ag/AgCl), potensial yang lebih tinggi dibutuhkan untuk memenuhi energi aktivasi dari reduksi As^{5+} . Tetapi pada potensial yang tinggi terjadi evolusi gas hidrogen . (Yamada, 2007). Selain itu pada tahun 2008 Chandra Paul et.al. menentukan kandungan As^{3+} dan As^{5+} dalam air tanah menggunakan tiga metode *Square Wave Anodic Stripping Voltammetry* (SWASV), *Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry* (DPASV) dan *Normal Pulse Anodic Stripping Voltammetry* (NPASV). Metode *Square Wave Anodic Stripping Voltammetry* (SWASV) menunjukkan hasil yang paling baik untuk deteksi campuran As^{3+} dan As^{5+} . (Chandra Paul,2008)

Pada penelitian sebelumnya di group kami, modifikasi elektroda karbon dengan menggunakan nanopartikel emas telah digunakan untuk mendeteksi senyawa arsen(Lany,2008). Sensor tersebut linier untuk konsentrasi As^{3+} pada rentang konsentrasi 0 – 10 μM dengan nilai limit deteksi sebesar 13,128 ppb untuk elektroda GC-AuNP (*glassy carbon* – nano partikel emas) dan linier pada rentang konsentrasi 0 -20 μM untuk elektroda BDD-AuNP (*boron-doped diamond* – nano partikel emas).

Elektroda karbon memiliki kegunaan yang cukup luas dalam elektroanalisis karena harganya yang relatif lebih murah, mudah diperoleh, inert, memiliki sifat konduktivitas elektrik yang sangat baik, memiliki kisaran potensial yang lebih lebar, cukup stabil, dan arus *background* yang rendah. Dengan pertimbangan inilah elektroda karbon banyak digunakan dalam aplikasi sensor. Namun keterbatasan elektroda karbon yang tidak sensitif terhadap arsen membutuhkan suatu perlakuan awal pada permukaannya, salah satunya dengan memodifikasi permukaannya dengan suatu material tertentu agar menjadi sensitif terhadap arsen.

Modifikasi permukaan elektroda karbon dengan lapisan tipis logam maupun dengan nano partikel mampu memberikan respon terhadap deteksi arsen namun sering timbul

masalah dalam penggunaan analisis rutin seperti sensitivitasnya rendah, presisinya buruk, reaksi transfer elektronnya lambat, stabilitasnya buruk, dan tidak *reproducible* (Yamada (2007), Lany (2008)). Selain itu elektroda tersebut tidak memberikan sensitivitas yang baik untuk deteksi As^{5+} .

1.2 Perumusan Masalah

Pada penelitian ini digunakan emas (Au) dalam bentuk larutan yang ditambahkan ke dalam campuran As^{3+} dan As^{5+} , pada saat dideposisikan akan terbentuk intermetalik Au-As. Adanya ion Au^{3+} sebagai katalis pada elektroda *glassy carbon* ini akan memberikan respon arus puncak pada voltamogram pengukuran As^{3+} dan As^{5+} secara stripping voltammetry

- Apakah emas dalam bentuk larutan ion Au^{3+} dapat digunakan sebagai katalis untuk deteksi As^{3+} dan As^{5+} dengan metode ASV?
- Bagaimana dengan kondisi optimum (potensial deposisi dan waktu deposisi) untuk deteksi campuran As^{3+} dan As^{5+} dengan metode ASV?
- Bagaimana kedadapatulangan elektroda *glassy carbon* dalam pengukuran As^{3+} dan As^{5+} ?
- Berapa daerah limit deteksi pengukuran campuran As^{3+} dan As^{5+} pada elektroda *glassy carbon* dengan metode ASV?

1.3 Tujuan Penelitian

Pada penelitian ini bertujuan untuk melihat pengaruh emas (Au) dalam bentuk larutan sebagai katalis yang ditambahkan ke dalam larutan arsen agar dapat mendeteksi keberadaan As^{3+} dan As^{5+} dengan metode ASV.

1.4 Hipotesis

Emas (Au) dalam bentuk larutan dapat digunakan sebagai katalis untuk analisis As^{3+} dan As^{5+} secara stripping voltammetry.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Elektrokimia

Elektrokimia adalah ilmu yang mempelajari aspek elektronik dari reaksi kimia, yaitu ilmu pengetahuan yang berhubungan dengan reaksi-reaksi kimia yang diinisiasi atau menghasilkan energi listrik. Dalam elektrokimia, reaksi kimia yang terjadi adalah reaksi reduksi dan oksidasi atau yang dikenal dengan reaksi redoks. Proses dasarnya adalah adanya transfer elektron antara permukaan elektroda dengan molekul di dalam larutan yang berpartisipasi dalam reaksi redoks (Wang, Joseph. 2000)

2.1.1 Sel Elektrokimia

Suatu sel elektrokimia setidaknya terdiri dari dua buah elektroda yang dipisahkan oleh satu fasa elektrolit. Fasa elektrolit merupakan medium penghantar dimana transfer muatan terjadi melalui pergerakan ion-ion. Untuk menambah konduktivitas elektrolit maka perlu ditambahkan elektrolit pendukung yang merupakan larutan konduktif tempat terjadinya reaksi elektrokimia dan bersifat ion nonelektroaktif. Elektrolit pendukung ini biasanya merupakan larutan garam anorganik, asam, atau basa.

Bagian penting lainnya dalam suatu sel elektrokimia adalah elektroda, yaitu tempat terjadinya pergerakan elektron. Elektroda adalah suatu media penghantar listrik atau konduktor dalam suatu sistem elektrokimia. Elektroda sering disebut juga sebagai perunut (*probe*) dalam elektrokimia. Permukaan elektroda merupakan penghubung antara larutan konduktor ionik dengan konduktor elektronik. (Wang, Joseph. 2000) Elektroda tempat terjadinya reaksi reduksi disebut sebagai katoda, sedangkan tempat terjadinya reaksi oksidasi disebut anoda. Efektifitas elektroda dapat dilihat dari keadaan permukaannya dan besarnya hambatan. Permukaan elektroda adalah tempat yang sangat krusial karena disanalah tempat terjadinya reaksi redoks yang akan menimbulkan arus faraday. Sedangkan hambatan akan mempengaruhi arus mengalir ke potensiostat karena semakin besar hambatannya maka transfer elektron yang terjadi akan semakin sulit. (Bard, Allen J 1980)

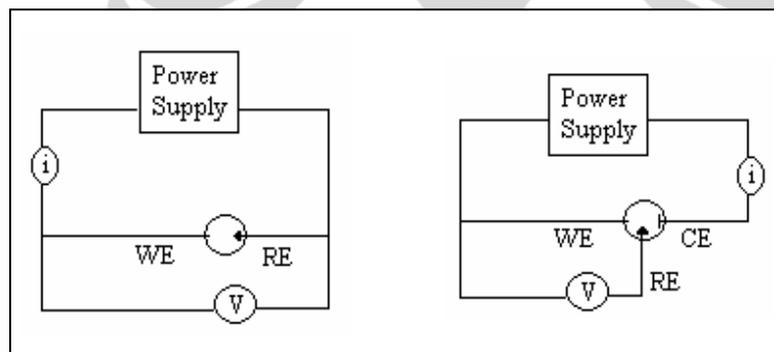
2.1.2 Sistem Elektroda

Berdasarkan sistem elektroda yang digunakan, sel elektrokimia dapat dikategorikan menjadi dua. Pertama, sel elektrokimia dengan dua elektroda terdiri dari:

1. Elektroda kerja (*working electrode*) atau yang sering disebut sebagai elektroda indikator
2. Elektroda pembanding (*reference electrode*)

Kedua, sel elektrokimia dengan tiga elektroda terdiri dari:

1. Elektroda kerja (*working electrode*) atau yang sering disebut sebagai elektroda indikator
2. Elektroda pembanding (*reference electrode*)
3. Elektroda pembantu/pendukung (*counter electrode*)



Gambar 2.1 Skema sel. (a) Sel Dua Elektroda (b) Sel Tiga Elektroda

Elektroda kerja adalah elektroda tempat mengamati terjadinya reaksi elektrokimia dengan misalnya mengukur arus yang dihasilkan. Elektroda ini berperan sebagai tempat atau daerah pengukuran elektrokimia. Elektroda kerja yang ideal adalah elektroda kerja yang mempunyai area permukaan yang *reproducible* dan arus *background* yang rendah. Secara garis besar, elektroda kerja terdiri dari beberapa jenis, yaitu elektroda tetes merkuri (*mercury electrodes*), elektroda padat (*solid electrodes*), elektroda yang telah di modifikasi (*modified electrodes*), dan *microelectrodes*. (Wang, Joseph. 2000)

Elektroda pembanding adalah elektroda yang menghasilkan potensial konstan selama waktu operasi dan relatif stabil terhadap perubahan temperatur sehingga dapat digunakan sebagai standar pembanding terhadap perubahan potensial pada elektroda kerja sehingga potensial sel dapat diukur.

Elektroda pendukung merupakan elektroda yang berperan sebagai tempat masuknya elektron sehingga arus dapat dilewatkan melalui sel tetapi elektroda ini tidak mempengaruhi reaksi pada elektroda kerja. Karena peranannya sebagai tempat masuknya elektron, maka luas area elektroda pendukung harus lebih besar dari elektroda kerja dan tentunya berupa logam inert. (Aurelia, Inezia, 2005)

Penggunaan aliran gas inert, seperti gas nitrogen dilakukan untuk mengusir gas oksigen yang terlarut di dalam larutan. Keberadaan gas oksigen dalam air akan mengakibatkan aliran elektron yang dapat digunakan untuk reaksi oksidasi/reduksi analit dipakai untuk reaksi reduksi/oksidasi gas oksigen. Dengan potensial $E^{\circ} = 1,23 \text{ V}$, gas oksigen sangat reaktif dalam mengambil elektron dalam sel elektrokimia (Said, Hayuda Nurharumi. 2005)

2.2 Pengertian Voltammetri

2.2.1 Voltammetri

Voltametri merupakan salah satu metoda elektroanalisis dimana informasi tentang analit diperoleh dari pengukuran respon arus sebagai fungsi sapuan potensial kerja yang diberikan. Plot antara arus yang diukur dengan potensial kerja yang diterapkan disebut voltamogram. Pada metoda voltametri, reaksi elektrokimia biasanya dilakukan dalam jumlah mikro. Oleh karena itu elektroda kerja yang digunakan mempunyai ukuran mikro. Arus yang dihasilkan dari reaksi reduksi disebut arus katodik dan yang dihasilkan dari reaksi oksidasi disebut arus anodik.

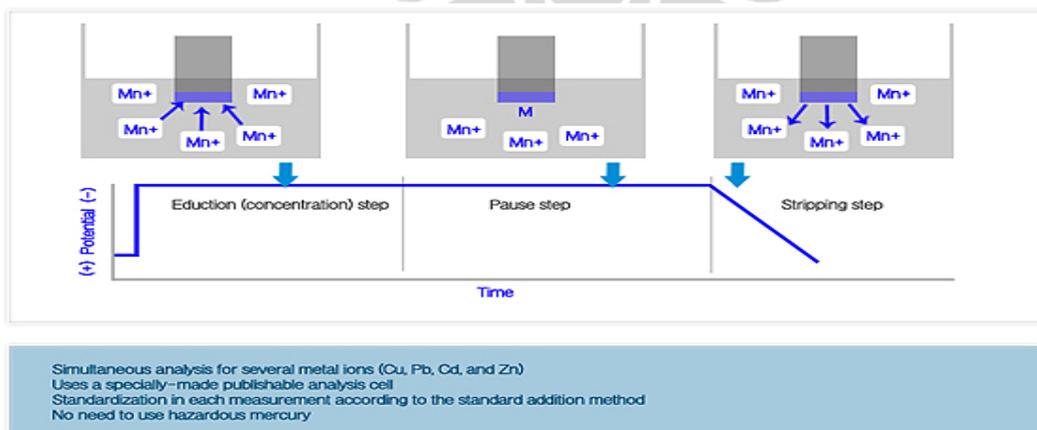
Di dalam sel voltametri biasanya menggunakan sistem tiga buah elektroda. Pada sistem tiga buah elektroda ini, arus dialirkan antara elektroda kerja dan elektroda pendukung. Pada elektroda pembanding diberikan hambatan yang sangat besar (arus yang sangat kecil) sehingga potensialnya tetap. Hal ini dilakukan untuk menghindari polarisasi internal elektroda pembanding dengan tetap membuat sistem menjadi suatu rangkaian yang tertutup sehingga perubahan arus tetap dapat diamati.

Berdasarkan sapuan potensial kerja yang diterapkan, teknik voltametri dibagi menjadi dua, yaitu *Linier Sweep Voltammetry* (LSV) dan *Cyclic Voltammetry* (CV). Pada LSV hanya dilakukan satu kali sapuan saja sehingga informasi yang diperoleh hanya berupa informasi reduksi atau oksidasi saja. Sedangkan pada CV dilakukan sapuan bolak-balik sehingga informasi reduksi dan oksidasi dapat diamati dengan baik.

2.2.2 Anodic Stripping Voltammetry

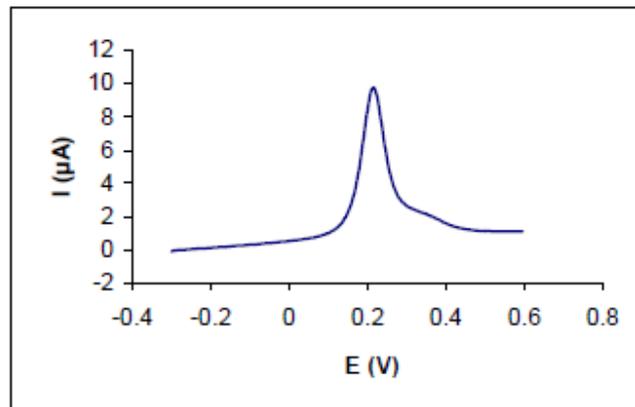
Anodic Stripping Voltammetry (ASV) merupakan salah satu metode elektrokimia yang sangat sensitif dan paling luas digunakan untuk mendeteksi logam perunut (*trace metal*) karena memiliki kemampuan untuk mengukur konsentrasi yang sangat rendah (*low detection limit*) dan pengoperasiannya sederhana. (Yamada 2007)

Dalam metode ASV terdapat dua tahapan. Tahap pertama yaitu tahap pre-konsentrasi atau deposisi analit pada permukaan elektroda melalui reaksi reduksi. Dalam tahap ini elektroda diatur pada potensial tertentu (tetap) dan ion logam dalam larutan dibiarkan terdeposisi (tereduksi di permukaan elektroda). Tahap kedua adalah tahap pelepasan (*stripping*) analit yang telah dideposisikan di permukaan elektroda tadi melalui reaksi oksidasi. Dalam tahap ini ion logam yang telah tereduksi selanjutnya dioksidasi kembali dengan memberikan potensial yang lebih positif sehingga arus anodik (arus oksidasi) dapat diukur. Arus anodik yang terukur ini ditampilkan sebagai suatu voltamogram dan besarnya arus anodik akan sebanding dengan konsentrasi ion logam dalam larutan. Ilustrasi proses ASV digambarkan pada Gambar 2.2. dan gambar 2.3



Gambar 2.2 Gambar proses Anodic stripping Voltametri

(<http://chimikoergastirio.blogspot.com/&imgurl>)



Gambar 2.3 Contoh hasil *Stripping* Voltamogram ion logam

Instrumen yang digunakan dalam teknik ASV adalah potensiostat. Potensiostat merupakan alat elektronik yang mengontrol beda potensial antara elektroda kerja dan elektroda pembanding dalam suatu sel elektrokimia yang tersusun atas tiga elektroda yaitu elektroda kerja (*working electrode*), elektroda pembanding (*reference electrode*), dan elektroda pendukung (*counter electrode*). Contoh fisik potensiostat ini ditunjukkan pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Sel elektrokimia tiga elektroda

2.3 Elektroda Karbon

Karbon merupakan salah satu material yang dapat digunakan sebagai elektroda kerja dalam bidang elektroanalisis. Hal ini dikarenakan elektroda karbon mempunyai kisaran potensial yang cukup lebar, konduktivitas listriknya baik, inert secara kimia, mudah

diperoleh, harganya relatif murah, dan dapat digunakan sebagai aplikasi sensor (Tri A, 2006).

Di dalam penggunaannya sebagai elektroda kerja, elektroda karbon membutuhkan perlakuan awal tertentu untuk meningkatkan *reproducibility* dari permukaan elektrode sehingga dapat memberikan respon yang cukup baik terhadap analit yang akan diukur. Peningkatan *reproducibility* pada permukaan elektroda karbon dapat dilakukan secara mekanik (melalui polishing dengan bahan yang *abrasive*, seperti *alumina slurry* dan secara fisika (melalui sonikasi) (Wijaya, 2008).

2.3.1. Glassy Carbon

2.3.1 *Glassy carbon*

Glassy carbon atau kaca karbon mempunyai bentuk fisik seperti kaca hitam yang mudah pecah. *Glassy carbon* sangat populer digunakan sebagai elektroda kerja karena memiliki sifat mekanik, elektrik, dan konduktivitas termal yang sangat baik, memiliki kisaran potensial yang lebar, inert secara kimia (tahan terhadap pelarut), dan relatif mudah diperoleh. Sifat elektrik yang dimiliki oleh *glassy carbon* disebabkan oleh hibridisasinya yang sama dengan grafit (hibridisasi sp^2) sehingga dapat menghantarkan arus listrik (Tri A, 2006). Struktur *amorf glassy carbon* digambarkan dalam gambar 2.5 berikut:



Gambar 2.5 *Glassy carbon*

[sumber: www.sciencedaily.com/releases/2007/09/070924172959.htm]

Sebelum digunakan sebagai elektroda kerja, perlu dilakukan *polishing* pada permukaan *glassy carbon*. Polishing ini dilakukan untuk membersihkan permukaan *glassy carbon* sehingga terlihat mirip seperti kaca. *Polishing* dapat dilakukan dengan menggunakan bahan yang bersifat *abrasive* (seperti alpha alumina). Setelah

dibersihkan secara mekanik, kemudian glassy carbon dibersihkan secara fisika dengan sonikasi menggunakan propanol dan akuademin untuk membersihkan kotoran yang terperangkap pada pori-pori *glassy carbon*.

Permukaan elektroda *glassy carbon* mempunyai kemampuan untuk dimodifikasi baik secara biologis (elektroda dilapisi dengan membran yang mengandung molekul tertentu seperti enzim) dan secara kimia (seperti modifikasi permukaan *glassy carbon* dengan nanopartikel logam). Modifikasi secara kimia dapat dilakukan dengan dua cara, yaitu modifikasi secara keseluruhan (*bulk modified electrode*) dan modifikasi pada permukaannya (*surface modified electrode*) (Tri A, 2006).

2.4 Emas

Emas merupakan sebuah logam transisi yang mengkilap, bersifat lunak, tidak bereaksi dengan sebagian besar zat kimia (kecuali klorin, fluorin, dan aqua regia), tahan terhadap oksidasi permukaan, dan mempunyai konduktivitas listrik yang baik. Emas melebur dalam bentuk cair pada suhu sekitar 1000°C. Dalam tabel periodik, emas memiliki nomor atom 79 dengan symbol Au (Aurum). Emas mempunyai konfigurasi electron: $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$. Dalam bentuk bulknya, emas memiliki karakteristik berwarna kuning. Warna yang timbul ini adalah hasil frekuensi pita plasmon emas yang terletak di jangkauan daerah tampak (*visible*) yang memantulkan cahaya merah dan kuning, serta menyerap cahaya biru (Wolfbeis, 2008).

2.5 Arsen (As)

Arsen merupakan salah satu unsur kimia yang memiliki simbol As dalam sistem periodik unsur. Ia terletak pada golongan V A periode 4 dan merupakan unsur metaloid. Arsen ditemukan oleh Albertus Magnus (Jerman) pada tahun 1250. Arsen berwarna abu-abu metalik (*steel-grey*) dan memiliki nomor atom 33, nomor massa 74.92, serta muatan valensi -3, 0, +3 atau +5.31 Senyawa arsen di alam berada dalam tiga bentuk yakni Arsen triklorida ($AsCl_3$) berupa cairan berminyak, Arsen trioksida (As_2O_3 , arsen putih) berupa kristal putih dan berupa gas arsine (AsH_3). Lewisite, yang sering disebut sebagai gas perang, merupakan salah satu turunan gas arsine. Pada umumnya arsen tidak berbau, tetapi beberapa senyawanya dapat mengeluarkan bau bawang putih. Racun arsen pada

umumnya mudah larut dalam air, khususnya dalam air panas.(Lany, 2008) . Standar arsen dalam air minum yang ditetapkan oleh *World Health Organization* (WHO) dan *The U.S Environmental Protection Agency* (EPA) hanya sebesar 2-20 ppb.(Ehsan, Majid., et.al,2006)

2.5.1 SUMBER-SUMBER ARSEN

2.5.1.1 Alam

Arsen terutama terdapat di dalam tanah dalam konsentrasi yang bervariasi. Tanah yang “normal” mempunyai kandungan arsen tidak lebih dari 20 ppm (part per million).. Senyawa arsen yang paling sering dijumpai pada makanan adalah arsenobetaine dan arsenocholine, yang merupakan varian arsen organik yang relatif non toksik. Senyawa arsen juga banyak dijumpai pada daerah pertambangan, karena senyawa arsen merupakan produk sampingan dari ekstraksi logam Pb, Cu maupun Au. Dalam pertambangan tersebut, senyawa arsen tersebut merupakan kontaminan pada air sumur keadaan normal, setiap hari tidak kurang dari 0,5 - 1 mg arsen akan masuk ke dalam tubuh kita melalui makanan dan minuman yang kita konsumsi. Dengan demikian, di dalam darah orang normalpun, kita dapat menjumpai adanya arsen.

2.5.1.2 Bahan-bahan industri

Arsen telah banyak digunakan untuk berbagai kepentingan diantaranya untuk bahan pestisida, herbisida, insektisida, bahan cat, keramik, bahan untuk preservasi kayu, penjernih kaca pada industri elektronik. Dalam masyarakat, arsen masih digunakan sebagai anti hama, terutama tikus. Dalam bentuk bubuk putih, yang dikenal sebagai warangan (As_2O_3), arsen merupakan obat pembasmi tikus yang ampuh. Racun ini tidak berasa, tidak berbau, tidak berwarna dan sangat beracun sehingga dapat mengecoh tikus sehingga mau memakan umpan yang telah diberi racun tersebut. Tikus yang memakan arsen akan mengalami gejala muntaber, kekurangan cairan (dehidrasi) dan mati dalam keadaan “kering”. Karena bahayanya racun ini, maka saat ini arsen tidak banyak

digunakan lagi sebagai pembasmi hama dan perannya digantikan oleh bahan lain yang lebih aman. Meskipun demikian, sampai saat ini arsen masih banyak digunakan sebagai bahan preservasi kayu dan komponen dalam industri elektronika, karena belum ada penggantinya.

2.5.1.3 Bahan obat-obatan dan herbal

Arsenik inorganik telah digunakan untuk pengobatan lebih dari 2500 tahun lalu. Bentuk yang paling sering digunakan adalah Fowler solution yang mengandung 1% potasium arsenit, digunakan untuk terapi psoriasis. Selain itu Arsphenamine selama beberapa tahun merupakan terapi standar untuk penyakit sifilis. Namun penelitian retrospektif menyatakan adanya peningkatan insiden angiosarkoma hepatic pada orang yang sering diterapi dengan Fowler solution. Arsen juga pernah digunakan sebagai obat untuk berbagai infeksi parasit, seperti protozoa, cacing, amoeba, spirocheta dan tripanosoma, tetapi kemudian tidak lagi digunakan karena ditemukannya obat lain yang lebih aman. Hingga saat ini arsen juga banyak terdapat pada obat-obat tradisional dari india dan cina.

BAB III PERCOBAAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini meliputi asam klorida, 1-propanol, seluruhnya dengan spesifikasi *pro analyst(p.a)* yang diperoleh dari Merck, hidrogen tetrakloroaurat(III) trihidrat (HAuCl_4), sodium arsenit (NaAsO_2), sodium arsenat ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), α -alumina $0,5 \mu\text{M}$ yang diperoleh dari Wako, kertas saring (PT.Bratachem), serta akuademin(PT.STU)

3.1.2 Peralatan

Pembuatan larutan dilakukan dengan menggunakan alat-alat gelas laboratorium seperti : botol timbang, labu ukur, pipet ukur, gelas kimia, pengaduk kaca, spatula, dan lain-lain. Pembersihan elektroda menggunakan sonikator dari Branson seri 2510.

Pengukuran respon arus dengan metode *anodic stripping voltammetry* dikerjakan menggunakan potensiostat (EDAQ) dengan sistem tiga elektroda. Sistem tiga elektroda tersebut menggunakan elektroda karbon (*glassy carbon*) sebagai elektroda kerja, elektroda Ag/AgCl jenuh dalam KCl 3,5 M sebagai elektroda pembanding, dan elektroda Pt berbentuk spiral sebagai elektroda pendukung.

3.2 Cara Kerja

3.2.1 Pembuatan Larutan

3.2.1.1 Pembuatan larutan stok HCl 0,1 M

Larutan stok HCl 0,1 M disiapkan dengan cara memipet larutan HCl 37% sebanyak 4,17 ml kemudian diencerkan dengan akuademin dalam labu ukur 500 ml.

3.2.1.2 Pembuatan larutan stok HAuCl_4

Larutan stok HAuCl_4 0,1 mM disiapkan dengan mengencerkan larutan HAuCl_4 0,01 M dalam labu ukur 50 ml

3.2.1.3 Pembuatan larutan stok As^{5+}

Larutan stok As^{5+} dibuat dalam konsentrasi 1000 ppm. Larutan stok As^{5+} 1000 ppm disiapkan dengan cara menimbang sodium arsenat sebanyak 0,4164 gram kemudian dilarutkan dengan HCl 0,1 M dalam labu ukur 100 ml. Dari larutan ini dibuat larutan As^{5+} 100 ppm dengan mengencerkan larutan stok As^{5+} 1000 ppm dengan larutan HCl 0,1 M dalam labu ukur 50 ml .

3.2.1.3.1 Pembuatan larutan As^{5+} dengan berbagai konsentrasi

Dari larutan As^{5+} 1000 ppm dibuat beberapa variasi konsentrasi larutan As^{5+} yaitu 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 200 ppm, 300 ppm dengan memipet larutan stok As^{5+} 1000 ppm masing-masing 0,25, 0,5, 0,75, 1,00, dan 1,25 mL. Ke dalam masing-masing larutan ditambahkan larutan Au^{3+} sebanyak 0,5 ml dan diencerkan dengan larutan HCl 0,1 M sampai volumenya menjadi 5 mL

3.2.1.4 Pembuatan Stok Larutan As^{3+}

Larutan stok As^{3+} dibuat dalam konsentrasi 1000 ppm. Larutan stok As^{3+} 1000 ppm disiapkan dengan memipet 26,70 ml sodium arsenit ke dalam labu ukur 100 ml kemudian diencerkan dengan HCl 0,1 M sampai volumenya 100 ml. Larutan As^{3+} 100 ppm disiapkan dengan mengencerkan larutan stok As^{3+} 1000 ppm dalam labu ukur 50 ml.

3.2.1.4.1 Pembuatan larutan As^{3+} dengan berbagai konsentrasi

Dari larutan As^{3+} 100 ppm dibuat beberapa variasi konsentrasi larutan As^{3+} yaitu 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm , 25 ppm, 30 ppm dan 35 ppm dengan memipet larutan stok As^{3+} 100 ppm masing-masing 0,25, 0,5, 0,75, 1,00, 1,25, 1,50 dan 1,75 mL. Ke dalam masing-masing larutan ditambahkan larutan Au^{3+} sebanyak 0,5 ml dan diencerkan dengan larutan HCl 0,1 M sampai volumenya menjadi 5 mL

3.2.2 Preparasi elektroda karbon

Pembersihan elektroda dilakukan dengan mengamplas salah satu permukaannya dengan α alumina 0,5 μM sampai permukaannya mengkilap seperti kaca. Setelah itu elektroda disonikasi dalam 1 propanol dan akuademin masing-masing selama 20 menit. Selanjutnya elektroda dikeringkan dan siap untuk digunakan.

3.2.3 Pengukuran kondisi optimum pengukuran campuran As^{3+} dan As^{5+}

Pengukuran kondisi optimum pengukuran As^{3+} dan As^{5+} dilakukan dengan dua cara, cara pertama kondisi yang optimum untuk As^{3+} dan cara yang ke dua kondisi optimum untuk As^{5+} .

3.2.3.1 Penentuan waktu deposisi optimum

Elektroda yang telah siap digunakan untuk aplikasi deteksi campuran As^{3+} (15 ppm dan As^{5+} (50 ppm) dengan memvariasikan waktu deposisi 30 s, 60 s, 120 s, 180 s, 240 s. Dalam hal ini pengukuran dilakukan dengan metode *anodic stripping voltammetry* dengan kisaran potensial -1000 mV sampai 1000 mV terhadap Ag/KCl, potensial deposisi -500 mV dan scan rate 100 mV/s untuk cara yang pertama kemudian cara yang kedua dengan kisaran potensial -1000 mV sampai 1000 mV terhadap Ag/KCl, potensial deposisi -1500 mV dan scan rate 100 mV/s

3.2.3.2 Penentuan potensial deposisi optimum

Elektroda tersebut digunakan kembali untuk aplikasi deteksi campuran As^{3+} (15 ppm dan As^{5+} (50 ppm) dengan memvariasikan potensial deposisi, untuk cara pertama variasi potensial deposisi yang digunakan adalah -100 mV, -200 mV, -300 mV, -400 mV, -500 mV, -600 mV dan untuk cara yang kedua variasi yang digunakan adalah -1000 mV, -1100 mV, -1200 mV, -1300 mV, dan -1500 mV, -1600 mV.

Dalam hal ini pengukuran dilakukan dengan metode *anodic stripping voltammetry* dengan kisaran potensial -1000 mV sampai 1000 mV terhadap Ag/KCl, waktu deposisi 180 s dan scan rate 100 mV/s untuk cara yang pertama kemudian cara yang kedua dengan kisaran potensial -300 mV sampai 600 mV terhadap Ag/KCl, waktu deposisi 60 s dan scan rate 100 mV/s

3.2.4 Penentuan kurva kalibrasi linier

3.2.4.1 Penentuan kurva kalibrasi linier untuk As^{3+}

Penentuan kurva kalibrasi linier untuk As^{3+} dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi As^{3+} 5 ppm, 10 ppm, 15 ppm, 20 ppm, dan 25 ppm.

Dikarakterisasi dengan kisaran potensial -1000 mV sampai 1000 mV terhadap Ag/AgCl, waktu deposisi 180 s, potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s.

3.2.4.2 Penentuan kurva kalibrasi linier untuk As^{5+}

Penentuan kurva kalibrasi linier untuk As^{5+} dilakukan dengan memvariasikan konsentrasi As^{5+} 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm, 200 ppm, dan 250 ppm.

Dikarakterisasi dengan kisaran potensial -1000 mV sampai 1000 mV terhadap Ag/AgCl, waktu deposisi 60 s, potensial deposisi -1500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s.

3.2.4.3 Penentuan kurva kalibrasi untuk campuran As^{5+} 50 ppm dan As^{3+} (15 – 35 ppm)

Penentuan kurva kalibrasi linier dilakukan terhadap campuran As^{5+} 50 ppm dengan enam variasi konsentrasi As^{3+} , yaitu 0, 15, 20, 25, 30, dan 35 ppm. Pengukuran dilakukan dengan kondisi kisaran potensial -1000 mV sampai 1000 mV (vs Ag/AgCl) dengan kondisi optimum yaitu potensial deposisi -500 mV, waktu deposisi 180 detik, dan *scan rate* 100mV/s.

3.2.4.4 Penentuan kurva kalibrasi untuk campuran As^{3+} 15 ppm dan As^{5+} (50 – 250 ppm)

Penentuan kurva kalibrasi linier dilakukan terhadap campuran As^{3+} 15 ppm dengan enam variasi konsentrasi As^{5+} , yaitu 0, 50, 100, 150, 200, dan 250 ppm. Pengukuran dilakukan dengan kondisi kisaran potensial -1000 mV sampai 1000 mV (vs Ag/AgCl) dengan kondisi optimum yaitu waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1500 mV dan *scan rate* 200mV/s.

3.2.5 Penentuan *reproducibility* elektroda karbon

Pengukuran dilakukan pada elektroda GC terhadap campuran larutan As^{3+} 15 ppm dengan As^{5+} 50 ppm sebanyak 15 kali pada kisaran potensial -1000 mv sampai 1000mv (Vs Ag/AgCl), waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan scan rate 100 mV/detik (kondisi I).

Pengukuran juga dilakukan pada elektroda GC terhadap campuran larutan As^{3+} 15 ppm dengan As^{5+} 50 ppm sebanyak 15 kali pada kisaran potensial -1000 mv sampai 1000mv (Vs Ag/AgCl), waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1500 mV, dan scan rate 200 mV/detik (kondisi 2)

3.2.6 Penentuan batas deteksi

Penentuan batas deteksi dari elektroda GC dilakukan terhadap arsen yang memberikan respon arus yang linier. Pengukuran respon arus untuk menentukan batas deteksi untuk larutan As^{3+} dilakukan pada kisaran potensial -1000 mv sampai 1000mv (Vs Ag/AgCl), waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan scan rate 100 mV/detik.

Pengukuran respon arus untuk menentukan batas deteksi untuk larutan As^{5+} dilakukan pada kisaran potensial -1000 mv sampai 1000mv (Vs Ag/AgCl), waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1500 mV, dan scan rate 200 mV/detik.

3.2.7 Aplikasi untuk Analisis Kandungan Logam dalam Sampel Air

Sampel air disiapkan dengan cara menambahkan ion As^{3+} dan As^{5+} masing-masing dengan konsentrasi 10 ppm dan 35 ppm ke dalam air minum dengan merk "Vit". Ke dalam larutan ini ditambahkan ion Au^{3+} dan ion HCl, kemudian dilakukan pengukuran dengan dua kondisi dimana kondisi I (potensial deposisi = -500 mV, waktu deposisi = 180 detik, dan scan rate = 100 mV/s) selektif untuk ion As^{3+} dan kondisi II (potensial deposisi = -1500 mV, waktu deposisi = 60 s, scan rate = 200 mV/s) untuk campuran As^{3+} dan As^{5+}

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Preparasi Elektroda karbon

Reaksi elektrokimia sangat dipengaruhi oleh struktur mikro, kekerasan permukaan elektroda, perintang bagian aktif dari permukaan elektroda akibat adsorpsi senyawa tertentu, serta adanya gugus fungsi alamiah pada permukaan elektroda. Untuk itu perlu dilakukan suatu preparasi awal untuk memperhalus permukaan elektroda dan untuk menghilangkan senyawa atau pengotor yang teradsorpsi pada permukaan elektroda, sehingga dihasilkan permukaan elektroda yang memiliki kedapatulangan baik dan dapat meningkatkan kinetika transfer elektron.

Beberapa cara yang dapat dilakukan untuk membuat permukaan elektroda menjadi kedapatulangan baik, antara lain adalah dengan pengamplasan (*polishing*), sonikasi dalam pelarut tertentu, atau dengan metode elektrokimia melalui proses *potential cycling* dalam pelarut tertentu.

Pada penelitian ini pembersihan elektroda karbon dilakukan dengan dua tahap, yaitu pembersihan secara mekanik untuk elektroda *glassy carbon* (GC) dilakukan dengan mengamplas permukaan elektroda GC dengan α -alumina 0,5 μ m sampai permukaannya mengkilap seperti kaca, dilanjutkan dengan sonikasi dalam n-propanol dan akuademin. Sonikasi dilakukan untuk menghilangkan pengotor pada permukaan elektroda. Efek getarannya diharapkan dapat menghilangkan pengotor yang terjebak dalam pori-pori elektroda GC. Sonikasi dilakukan selama 20 menit. Elektroda GC yang sudah dibersihkan ini, selanjutnya dikeringkan dan siap untuk digunakan.

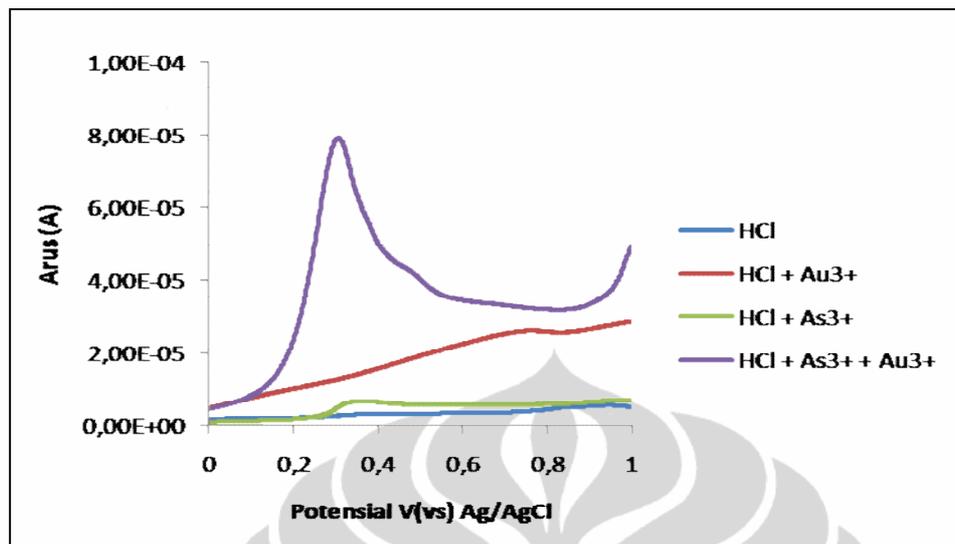
4.2 *Anodic stripping voltammetry* As³⁺ pada elektroda karbon (*glassy carbon*)

Elektroda GC yang telah dibersihkan diuji kemampuannya untuk mendeteksi As³⁺. Larutan HCl 0,1 M yang mengandung As³⁺ dan larutan HCl 0,1 M yang mengandung As³⁺ dengan kehadiran ion Au³⁺ 1 mM diukur dengan metode *anodic stripping voltammetry* pada kisaran -1000 mV sampai 1000 mV (vs Ag/AgCl), potensial deposisi = -500 mV, waktu deposisi 180 detik,

dan *scan rate* 100mV/s. (Lany, 2008) . Gambar 4.1 menunjukkan stripping voltamogram larutan HCl 0,1 M yang mengandung As^{3+} dan larutan HCl 0,1 M yang mengandung As^{3+} dengan kehadiran ion Au^{3+} 1 mM.

Pada gambar tersebut terlihat bahwa puncak arus oksidasi muncul pada potensial 0,3 V pada voltamogram GC dalam larutan HCl 0,1 M yang hanya mengandung As^{3+} dengan kehadiran ion Au^{3+} 1 mM. Puncak arus oksidasi ini tidak muncul pada voltamogram GC dalam larutan HCl 0,1 M yang hanya mengandung As^{3+} dan Au^{3+} . Hal ini mengindikasikan bahwa puncak arus oksidasi tersebut adalah hasil oksidasi dari As^{3+} akibat pengaruh ion emas pada permukaan elektroda.

Tahapan reaksi yang terjadi pada permukaan elektroda GC dengan adanya larutan As^{3+} dengan kehadiran ion Au^{3+} 1 mM dapat dijelaskan sebagai berikut : Pada saat diberikan potensial deposisi, As^{3+} dan Au^{3+} yang ada dalam larutan direduksi menjadi As^0 dan Au^0 pada permukaan elektroda. As^0 dan Au^0 ini akan berinteraksi membentuk ikatan intermetallic Au-As.(Yamada.2007) Tahap ini disebut dengan tahap prekonsentrasi atau deposisi analit. Kemudian potensial disapu kearah potensial yang lebih positif, elektroda kerja akan kekurangan elektron dan akan mengambil elektron pada analit As^0 yang menempel pada permukaannya. Pada keadaan ini terjadi oksidasi dari As^0 menjadi As^{3+} . Tahap ini disebut dengan tahap stripping analit. Adanya proses oksidasi kembali dari As^0 menjadi As^{3+} inilah yang menyebabkan timbulnya puncak oksidasi.



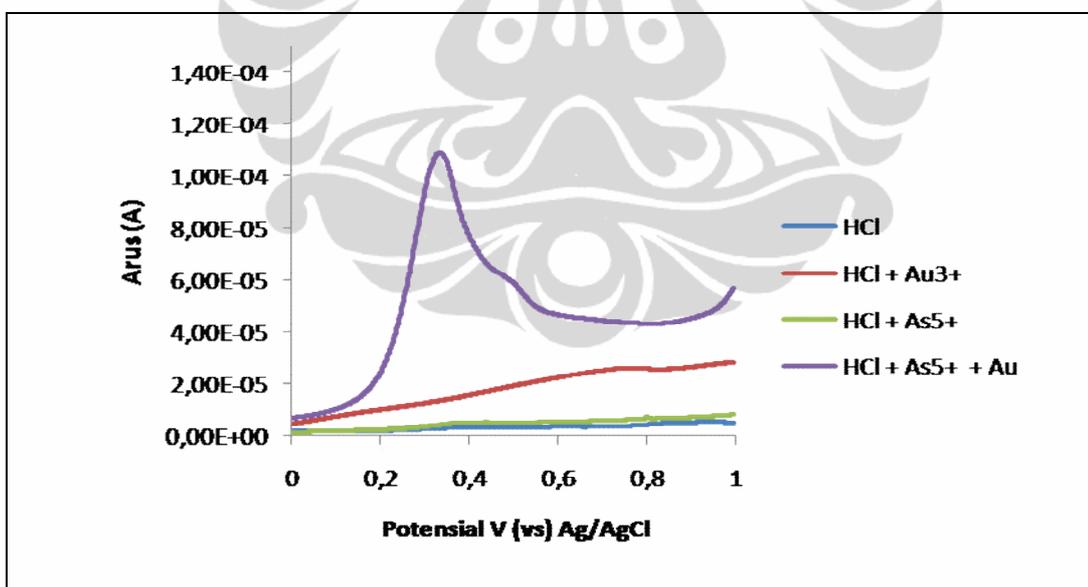
Gambar 4.1. Stripping voltamogram GC larutan As^{3+} 15 ppm dalam HCl 0,1 M (a) tanpa kehadiran Au^{3+} 1mM dan (b) dengan kehadiran Au^{3+} 1mM (c) dengan kehadiran As^{3+} tanpa Au^{3+} (d) dengan kehadiran Au^{3+} dan As^{3+} kondisi yang digunakan adalah potensial deposisi -500mV, waktu deposisi 180 s, dan scan rate 100 mV/s

4.3. *Anodic stripping voltammetry* As^{5+} pada elektroda karbon (*glassy carbon*) Elektroda GC juga digunakan untuk mengukur As^{5+} . Larutan HCl 0,1 M yang mengandung As^{5+} 50 ppm dan larutan HCl 0,1 M yang mengandung As^{5+} 50 ppm dengan kehadiran Au^{3+} 1mM, diukur dengan metode anodic stripping voltammetry pada kisaran -1000 mV sampai 1000 mV (vs Ag/AgCl), waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi = -1500 mV, dan scan rate 200mV/s. (Yamada, 2007)

Potensial deposisi yang digunakan pada pengukuran As^{5+} lebih negatif dibandingkan pengukuran As^{3+} , karena dibutuhkan energi yang cukup besar untuk mengubah As^{5+} menjadi As^0 daripada As^{3+} menjadi As^0 . Gambar 4.2 Menunjukkan stripping voltamogram larutan HCl 0,1 M yang mengandung As^{5+} dan larutan HCl 0,1 M yang mengandung As^{5+} dengan kehadiran Au^{3+} 1mM. Dari gambar tersebut terlihat bahwa puncak arus oksidasi muncul pada GC yang dikarakterisasi dalam larutan HCl 0,1 M yang mengandung As^{5+} dengan

kehadiran Au^{3+} 1mM. Puncak arus oksidasi tidak muncul pada GC yang dikarakterisasi dalam larutan HCl 0,1 M yang mengandung As^{5+} dan Au^{3+} .

Tahapan reaksi yang terjadi pada permukaan elektroda GC dengan adanya larutan As^{5+} dengan kehadiran Au^{3+} 1mM dapat dijelaskan sebagai berikut: Pada saat diberikan potensial deposisi, Ada dua mekanisme yang disarankan untuk proses deposisi As^{5+} pada permukaan elektroda. Mekanisme yang pertama berdasarkan reduksi langsung dari As^{5+} yang ada dalam larutan direduksi menjadi As^0 pada permukaan elektroda. Sedangkan mekanisme yang ke dua ada dua tahap reduksi yang pertama adalah reduksi dari As^{5+} menjadi As^{3+} diikuti dengan reduksi As^{3+} menjadi As^0 . As^0 ini akan berinteraksi dengan Au^0 membentuk ikatan intermetallic Au-As. Kemudian ketika potensial disapu ke arah potensial yang lebih positif, elektroda kerja akan kekurangan elektron dan akan mengambil elektron pada analit As^0 yang menempel pada permukaannya. Pada keadaan ini terjadi oksidasi dari As^0 menjadi As^{3+} . Tahap ini disebut dengan tahap stripping analit. Adanya proses oksidasi kembali dari As^0 menjadi As^{3+} inilah yang menyebabkan timbulnya puncak oksidasi.



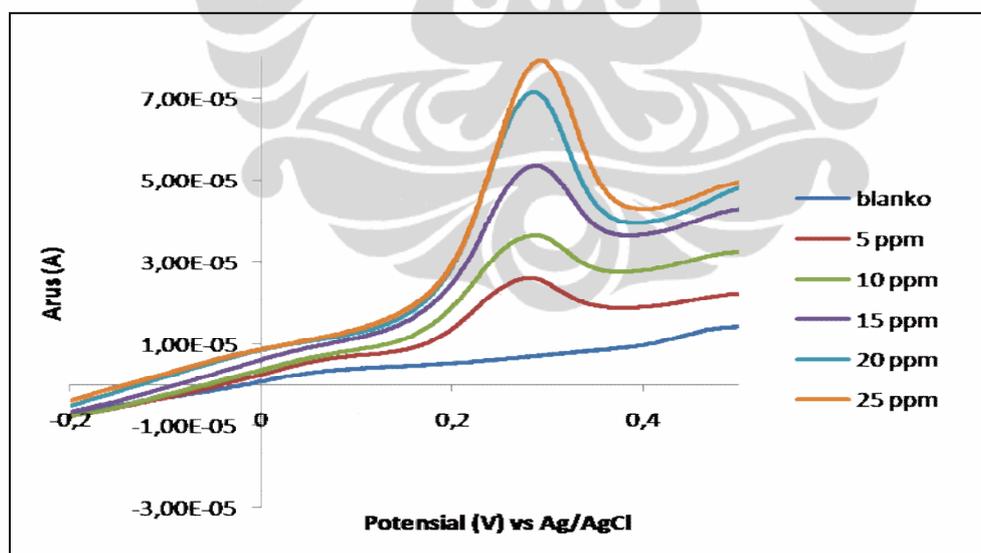
Gambar 4.2 Stripping voltamogram GC larutan 50 ppm As^{5+} dalam HCl 0,1 M
 (a) tanpa kehadiran Au^{3+} 1mM dan As^{5+} (b) dengan kehadiran Au^{3+} 1mM (c) dengan kehadiran As^{5+} (d) dengan kehadiran Au^{3+} dan As^{5+} . Kondisi yang digunakan adalah potensial deposisi -1500mV, waktu deposisi 60 s, dan scan rate 200 mV/s

4.4 Penentuan kurva kalibrasi linier untuk As^{3+}

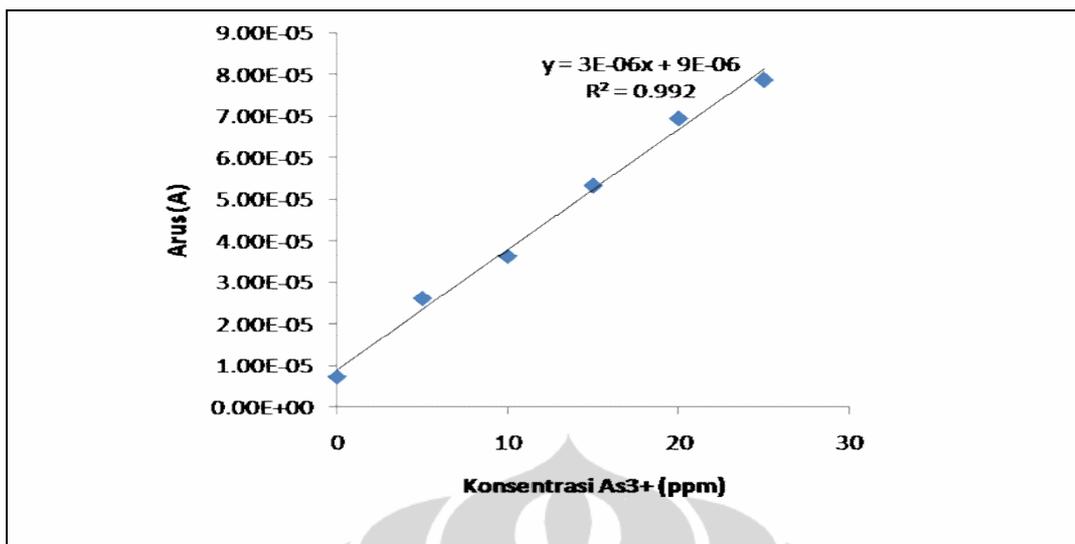
Penentuan kurva kalibrasi linier dilakukan terhadap enam konsentrasi As^{3+} , yaitu 0, 5, 10, 15, 20, 25, pengukuran dilakukan pada kisaran potensial -1000 mV sampai 1000 mV (vs Ag/AgCl) dengan kondisi optimum (Lani, 2008) 180 detik, potensial deposisi -500 mV dan scan rate 100 mV/s. Gambar 4.3 menunjukkan stripping voltamogram hasil pengukuran variasi konsentrasi pada GC.

Pada gambar 4.3 terlihat bahwa arus meningkat seiring bertambahnya konsentrasi As^{3+} . Hal ini disebabkan bertambahnya konsentrasi As^{3+} maka akan semakin banyak jumlah As^{3+} di dalam larutan yang dapat direduksi menjadi As^0 pada permukaan elektroda saat proses deposisi dan kompleks Au-As yang terbentuk akan semakin banyak. Dengan demikian semakin banyak pula As^0 yang akan dioksidasi kembali menjadi As^{3+} saat proses stripping dan arus pun akan meningkat.

Pada GC kelinieran respon arus terhadap konsentrasi As^{3+} linier terjaga pada rentang 5 ppm- 25ppm Gambar 4.4.



Gambar 4.3. Stripping voltamogram GC dalam berbagai variasi konsentrasi As^{3+} (0–25 ppm) dalam HCl 0,1 M dengan kehadiran ion Au^{3+} , kondisi yang digunakan adalah potensial deposisi -500 mV, waktu deposisi 180 s, dan *scan rate* 100 mV/s.



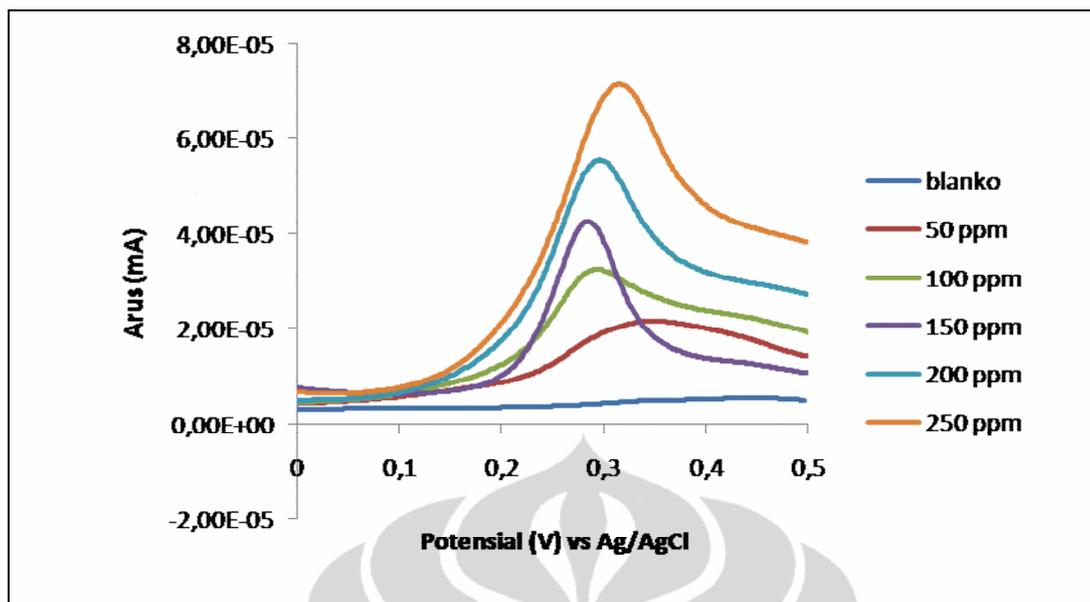
Gambar 4.4. Plot respon arus terhadap variasi konsentrasi As³⁺ (0 – 25 ppm) dalam HCl 0,1 M dengan kehadiran ion Au³⁺, Data diambil dari gambar 4.3

4.5 Penentuan kurva kalibrasi linier untuk As⁵⁺

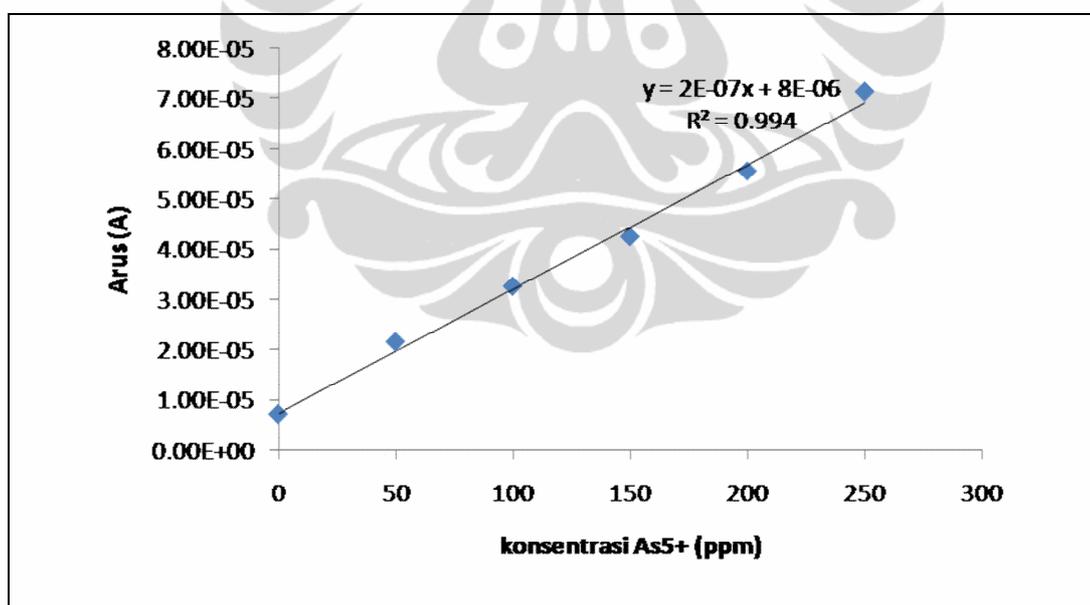
Penentuan kurva kalibrasi linier dilakukan terhadap enam konsentrasi As⁵⁺, yaitu 0, 50, 100, 150, 200, 250 ppm pengukuran dilakukan pada kisaran potensial -1000 mV sampai 1000 mV(vs Ag/AgCl) dengan potensial deposisi -1500 mV dan scan rate 200 mV/s, dan waktu deposisi 60 s (Yamada,2007) . Pada deposisi As⁵⁺ dibutuhkan potensial deposisi yang lebih tinggi untuk memenuhi energi aktivasi reduksi As⁵⁺. Gambar 4.5 menunjukkan stripping voltamogram hasil pengukuran variasi konsentrasi pada GC

Pada gambar 4.5 terlihat bahwa arus meningkat seiring bertambahnya konsentrasi As⁵⁺. Hal ini disebabkan bertambahnya konsentrasi As⁵⁺ maka akan semakin banyak jumlah As⁵⁺ didalam larutan yang dapat direduksi menjadi As⁰ pada permukaan elektroda saat proses deposisi dan kompleks Au-As yang terbentuk akan semakin banyak. Dengan demikian semakin banyak pula As⁰ yang akan dioksidasi kembali menjadi As³⁺ saat proses stripping dan aruspun akan meningkat.

Kelinieran respon arus terhadap konsentrasi As⁵⁺ linier terjaga pada rentang 50 ppm- 250 ppm.



Gambar 4.5. Stripping voltamogram GC dalam berbagai variasi konsentrasi As^{5+} (50 – 250 ppm) dalam HCl 0,1 M dengan kehadiran ion Au^{3+} , kondisi yang digunakan adalah potensial deposisi -1500 mV, waktu deposisi 60 s, dan scan rate 200 mV/s



Gambar 4.6 Plot respon arus terhadap berbagai variasi konsentrasi As^{5+} (50 – 250 ppm) dalam HCl 0,1 M dengan kehadiran ion Au^{3+} . Data diambil dari gambar 4.5

4.6 Optimasi kondisi pengukuran As^{3+} dan As^{5+} pada elektroda GC

Kondisi pengukuran As^{3+} dan As^{5+} berbeda, karena itu perlu dicari kondisi optimum untuk mendeteksi As^{3+} dan As^{5+} dalam campuran. Kondisi 1 adalah kondisi untuk mendeteksi As^{3+} , sedangkan kondisi 2 adalah kondisi untuk mendeteksi As^{5+} .

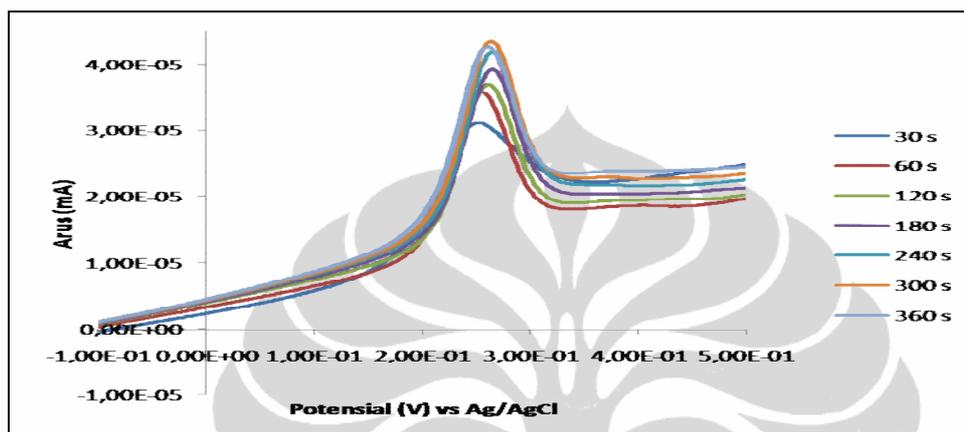
4.6.1 Penentuan waktu deposisi optimum As^{3+} (25 ppm) dan As^{5+} (50 ppm) menggunakan kondisi 1

Waktu deposisi adalah waktu yang dibutuhkan untuk mereduksi As^{3+} yang ada dalam larutan menjadi As^0 pada permukaan elektroda. Untuk mendeteksi As^{3+} pada konsentrasi yang rendah dibutuhkan waktu deposisi yang lebih lama. Sedangkan untuk konsentrasi As^{3+} yang tinggi dapat digunakan waktu deposisi yang singkat untuk mencegah terjadinya penjumlahan pada permukaan elektroda. (Xuan, Dai, 2007). Oleh karena itu perlu dilakukan penentuan waktu deposisi optimum. Penentuan waktu deposisi optimum dilakukan dengan melakukan variasi waktu deposisi 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, dan 480 detik. Kondisi pengukuran dilakukan pada rentang potensial -1000 mV sampai 1000 mV (vs Ag/AgCl), potensial deposisi -500 mV, dan *scan rate* 100 mV/s. Gambar 4.7 menunjukkan *stripping* voltamogram GC dalam campuran larutan As^{3+} 25 ppm dan As^{5+} 50 ppm) dengan berbagai waktu deposisi.

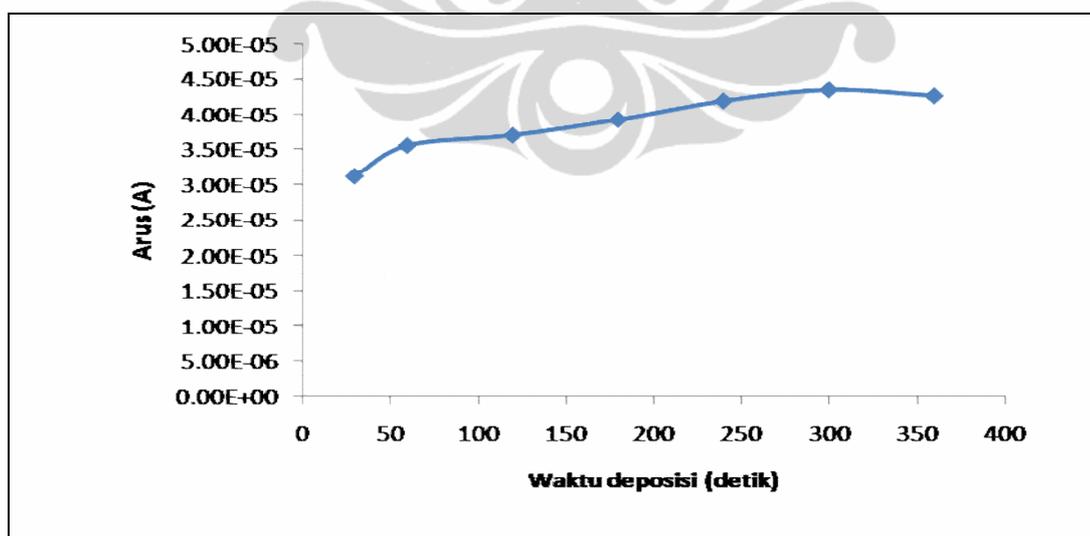
Dari Gambar 4.7 dapat dilihat bahwa dengan bertambahnya waktu deposisi maka arus yang dihasilkan semakin besar. Hal ini dikarenakan dengan bertambahnya waktu deposisi maka kesempatan untuk mereduksi As^{3+} yang ada dalam larutan menjadi As^0 akan semakin besar sehingga akan semakin banyak As^{3+} yang dapat di reduksi menjadi As^0 . Dengan demikian jumlah As^0 yang berinteraksi dengan Au^{3+} pada permukaan elektroda akan semakin banyak sehingga pada saat proses *stripping*, semakin banyak pula As^0 yang akan di oksidasi kembali menjadi As^{3+} dan arus pun akan ikut meningkat.

Dari plot hubungan arus terhadap waktu deposisi pada GC (Gambar 4.7 dan 4.8) terlihat bahwa terjadi peningkatan arus yang signifikan sampai waktu deposisi 180 detik. Ini menunjukkan bahwa sebelum waktu deposisi 180 detik di dalam larutan masih ada As^{3+} yang belum di reduksi menjadi As^0

sehingga arus yang dihasilkan masih terus meningkat secara signifikan. Namun peningkatan arus tidak lagi terjadi secara signifikan setelah waktu deposisi 180 detik. Ini berarti pada waktu deposisi 180 detik seluruh As^{3+} yang ada dalam larutan telah tereduksi secara optimal menjadi As^0 sehingga setelah waktu deposisi 180 detik arus tidak lagi meningkat secara signifikan karena di dalam larutan sudah tidak ada lagi As^{3+} yang dapat direduksi menjadi As^0 .



Gambar 4.7 *stripping* voltamogram GC pada campuran larutan As^{3+} (15 ppm) dan As^{5+} (50 ppm) dengan variasi waktu deposisi. Potensial deposisi yang digunakan adalah -500 mV dan *scan rate* yang digunakan adalah -100 mV/s



Gambar 4.8 Plot respon arus pada campuran larutan As^{3+} (25 ppm) dan As^{5+} (50 ppm) dengan variasi waktu deposisi. Potensial deposisi yang digunakan adalah -500 mV dan *scan rate* yang digunakan adalah -100 mV/s. Data diambil dari gambar 4.7

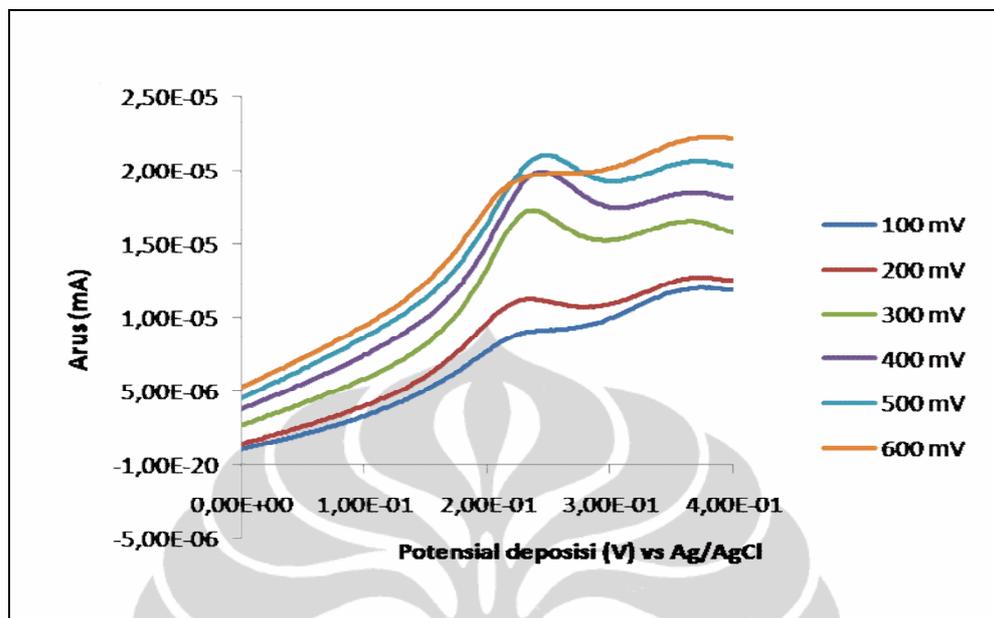
4.6.2 Penentuan potensial deposisi optimum pada campuran larutan As^{3+} (25 ppm) dan As^{5+} (50 ppm) kondisi 1

Potensial deposisi adalah potensial yang diberikan untuk mereduksi As^{3+} yang ada di dalam larutan menjadi As^0 pada permukaan elektroda. Penentuan potensial deposisi optimum dilakukan dengan melakukan variasi potensial deposisi -100, -200, -300, -350, -400, -500, dan -600 mV. Kondisi pengukuran dilakukan pada rentang potensial -1000 mV sampai 1000 mV (vs Ag/AgCl), waktu deposisi 180 detik, dan *scan rate* 100 mV/s. Gambar 4.9 menunjukkan *stripping* voltamogram GC pada campuran larutan As^{3+} (25 ppm) dan As^{5+} (50 ppm) dengan berbagai potensial deposisi.

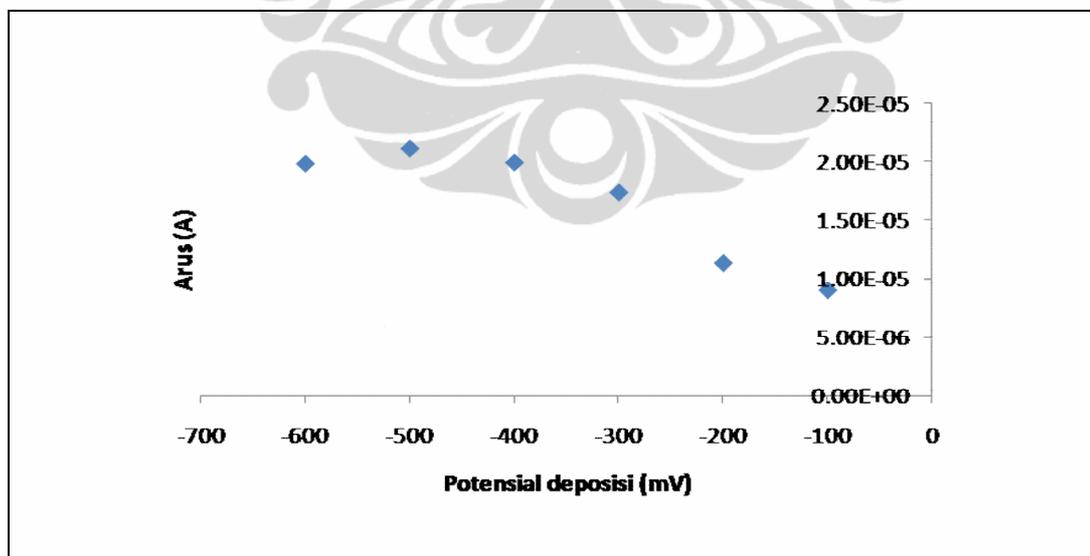
Dari Gambar 4.9 dapat dilihat bahwa semakin besar (semakin negatif) potensial deposisi yang diberikan maka arus yang dihasilkan semakin besar. Hal ini karena semakin besar potensial deposisi yang diberikan maka kemampuan untuk mereduksi As^{5+} yang ada dalam larutan menjadi As^0 akan semakin besar sehingga akan semakin banyak As^{5+} yang di reduksi menjadi As^0 , dengan demikian jumlah As^0 yang berinteraksi Au^{3+} 1mM pada permukaan elektroda akan semakin banyak sehingga pada saat proses *stripping* akan semakin banyak pula As^0 yang dioksidasi kembali menjadi As^{3+} .

Dari plot hubungan arus terhadap potensial deposisi pada GC (Gambar 4.10) terlihat bahwa arus terus meningkat sampai pada potensial deposisi -500 mV, namun setelah potensial deposisi -500 mV terjadi penurunan arus yang sangat signifikan. Hal ini menunjukkan bahwa pada potensial deposisi -500 mV seluruh As^{3+} yang ada dalam larutan telah tereduksi secara optimal menjadi As^0 . Setelah potensial deposisi -500 mV, arus menurun dengan sangat signifikan dan terjadi pelebaran puncak pada *stripping* voltamogram yang dihasilkan. Hal ini dikarenakan pada potensial deposisi yang lebih besar (lebih negatif) dari -500 mV memungkinkan terjadinya persaingan reduksi antara As^{3+} menjadi As^0 dengan reduksi H^+ menjadi H_2 yang dapat menutupi permukaan elektroda sehingga arus oksidasi akan menurun. Selain itu, pada potensial deposisi yang lebih besar (lebih negatif) sebagian As^{3+} akan tereduksi menjadi As^{3-} sehingga proses reduksi dari

As^{3+} menjadi As^0 tidak optimal akibatnya oksidasi kembali As^0 menjadi As^{3+} pada saat proses *stripping* menjadi berkurang dan arus oksidasi akan menurun.



Gambar 4.9 *Stripping* voltamogram GC pada campuran larutan As^{3+} (25 ppm) dan As^{5+} (50 ppm) dengan variasi potensial deposisi. Waktu deposisi yang digunakan adalah 180 s dan *scan rate* yang digunakan adalah -100 mV/s.



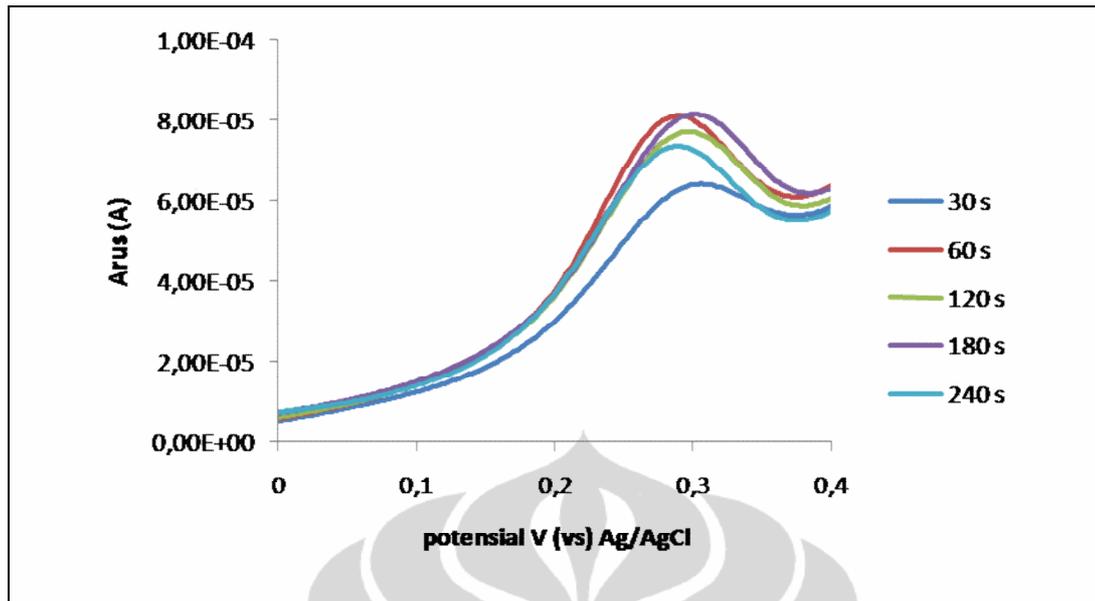
Gambar 4.10 Plot respon arus pada campuran larutan As^{3+} (25 ppm) dan As^{5+} (50 ppm) dengan variasi potensial deposisi. Waktu deposisi yang digunakan adalah 180 s dan *scan rate* yang digunakan adalah -100 mV/s. Data diambil dari gambar 4.9

4.6.3 Penentuan waktu deposisi optimum campuran larutan As^{3+} (25 ppm) dan As^{5+} (50 ppm) menggunakan kondisi 2

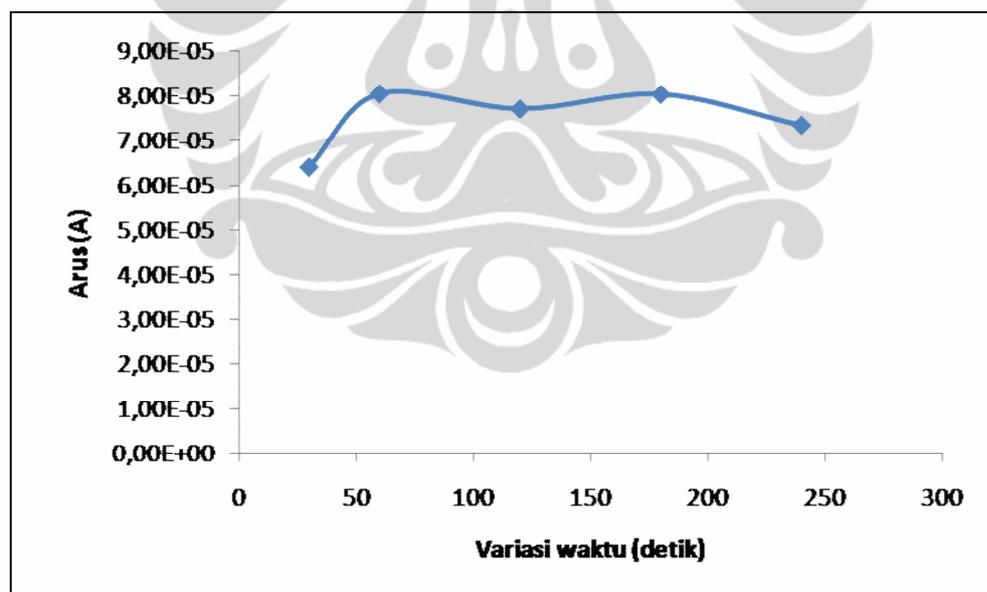
Penentuan waktu deposisi optimum dilakukan dengan melakukan variasi waktu deposisi 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, dan 480 detik. Kondisi pengukuran dilakukan pada rentang potensial -1000 mV sampai 1000 mV (vs Ag/AgCl), potensial deposisi -1500 mV, dan *scan rate* 200 mV/s. Gambar 4.11 menunjukkan *stripping* voltamogram GC dalam campuran larutan As^{3+} (25 ppm) dan As^{5+} (50 ppm) dengan berbagai waktu deposisi.

Dari Gambar 4.12 dapat dilihat bahwa terjadi kenaikan arus pada 60 s kemudian turun pada waktu 120 s dan naik lagi pada 180 s. Hal ini dikarenakan dengan bertambahnya waktu deposisi 60 s maka kesempatan untuk mereduksi As^{5+} yang ada dalam larutan menjadi As^0 akan semakin besar sehingga akan semakin banyak As^{5+} yang dapat di reduksi menjadi As^0 . Sedangkan pada suhu 180 s adalah waktu optimum untuk mereduksi As^{3+} menjadi As^0 . Dengan demikian jumlah As^0 yang berinteraksi dengan Au^{3+} 1 mM pada permukaan elektroda akan semakin banyak sehingga pada saat proses *stripping*, semakin banyak pula As^0 yang akan di oksidasi kembali menjadi As^{3+} dan arus pun akan ikut meningkat.

Dari plot hubungan arus terhadap waktu deposisi pada GC (Gambar 4.11 dan 4.12) terlihat bahwa terjadi peningkatan arus yang signifikan sampai waktu deposisi 60 detik. Ini menunjukkan bahwa sebelum waktu deposisi 60 detik di dalam larutan masih ada As^{5+} yang belum di reduksi menjadi As^0 . Namun peningkatan arus tidak lagi terjadi secara signifikan setelah waktu deposisi 60 detik. Ini berarti pada waktu deposisi 60 detik seluruh As^{5+} yang ada dalam larutan telah tereduksi secara optimal menjadi As^0 . Peningkatan arus kembali terjadi pada suhu 180 detik, ini menunjukkan waktu deposisi optimum untuk mereduksi As^{3+} yang ada dalam larutan menjadi As^0 .



Gambar 4.11 stripping voltamogram GC pada campuran larutan As^{3+} (15 ppm) dan As^{5+} (50 ppm) dengan variasi waktu deposisi. Potensial deposisi yang digunakan adalah -1500 mV dan *scan rate* yang digunakan adalah -200 mV/s



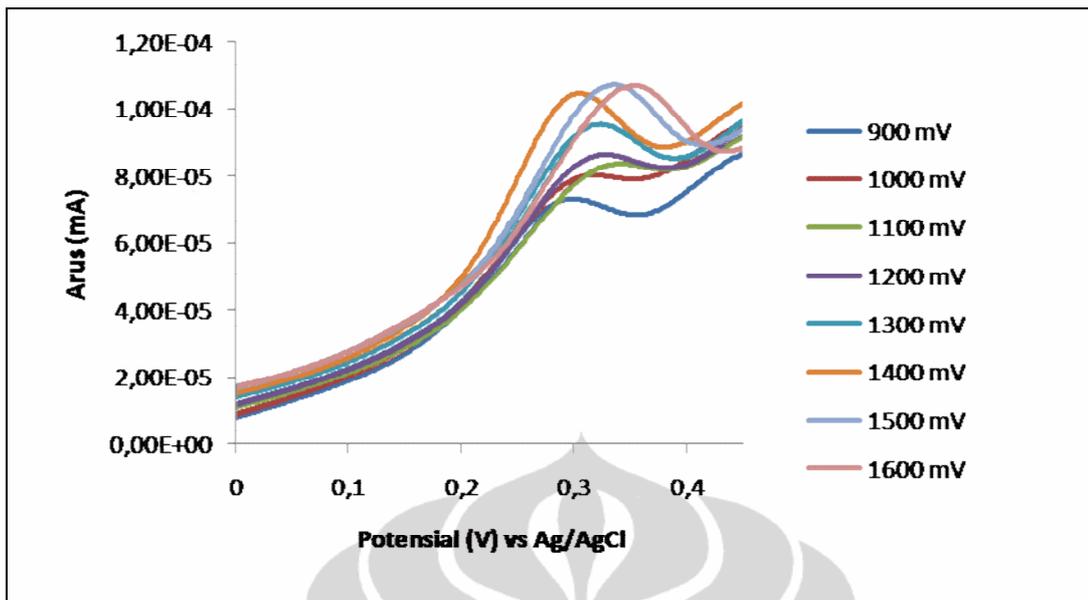
Gambar 4.12. Plot respon arus pada campuran larutan As^{3+} (25 ppm) dan As^{5+} (50 ppm) dengan variasi waktu deposisi. Potensial deposisi yang digunakan adalah -1500 mV dan *scan rate* yang digunakan adalah -200 mV/s. Data diambil dari gambar 4.11

4.6.4 Penentuan potensial deposisi optimum campuran larutan As^{3+} (25 ppm) dan As^{5+} (50 ppm) menggunakan kondisi 2

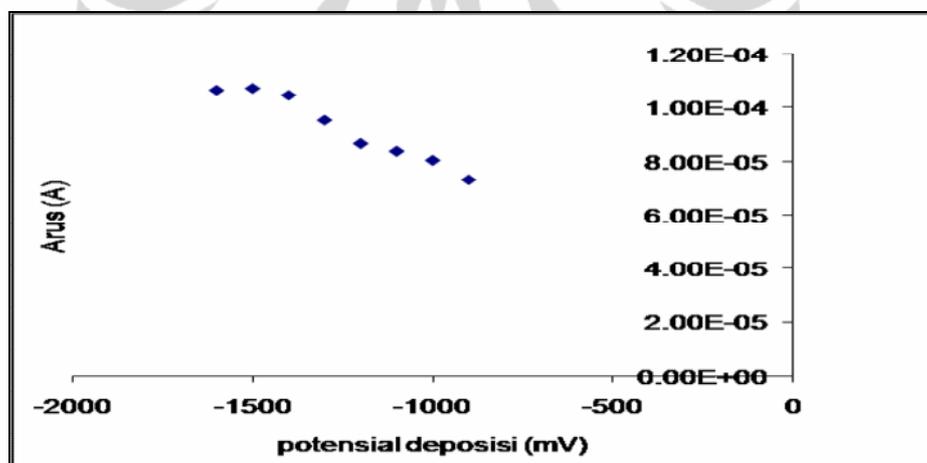
Potensial deposisi adalah potensial yang diberikan untuk mereduksi As^{5+} yang ada di dalam larutan menjadi As^0 pada permukaan elektroda. Penentuan potensial deposisi optimum dilakukan dengan melakukan variasi potensial deposisi -900, -1100, -1200, -1300, -1400, -1500, dan -1600 mV. Kondisi pengukuran dilakukan pada rentang potensial -1000 mV sampai 1000 mV (vs Ag/AgCl), waktu deposisi 60 detik, dan *scan rate* 200 mV/s. Gambar 4.13 menunjukkan *stripping* voltamogram GC dalam campuran larutan As^{3+} (25 ppm) dan As^{5+} (50 ppm) dengan berbagai potensial deposisi.

Dari Gambar 4.13 dapat dilihat bahwa semakin besar (semakin negatif) potensial deposisi yang diberikan maka arus yang dihasilkan semakin besar. Hal ini karena semakin besar potensial deposisi yang diberikan maka kemampuan untuk mereduksi As^{5+} yang ada dalam larutan menjadi As^0 akan semakin besar sehingga akan semakin banyak As^{5+} yang di reduksi menjadi As^0 , dengan demikian jumlah As^0 yang berinteraksi dengan Au^{3+} 1mM pada permukaan elektroda akan semakin banyak sehingga pada saat proses *stripping* akan semakin banyak pula As^0 yang dioksidasi kembali menjadi As^{3+} .

Dari plot hubungan arus terhadap potensial deposisi pada GC (Gambar 4.14) terlihat bahwa arus terus meningkat sampai pada potensial deposisi -1500 mV, namun setelah potensial deposisi -1500 mV tidak terjadi penurunan arus yang sangat signifikan. Hal ini menunjukkan bahwa pada potensial deposisi -1500 mV seluruh As^{5+} yang ada dalam larutan telah tereduksi secara optimal menjadi As^0 .



Gambar 4.13 *stripping* voltamogram GC pada campuran larutan As^{3+} (15 ppm) dan As^{5+} (50 ppm) dengan variasi potensial deposisi. Waktu deposisi yang digunakan adalah 60 s dan *scan rate* yang digunakan adalah -200 mV/s

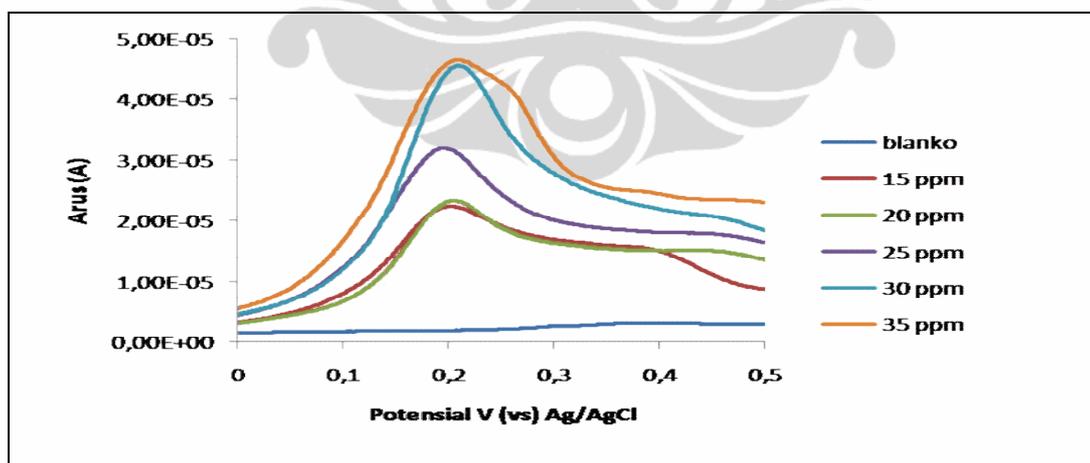


Gambar 4.14 Plot respon arus pada campuran larutan As^{3+} (15 ppm) dan As^{5+} (50 ppm) dengan variasi potensial deposisi. Waktu deposisi yang digunakan adalah 60 s dan *scan rate* yang digunakan adalah -200 mV/s. Data diambil dari gambar 4.13

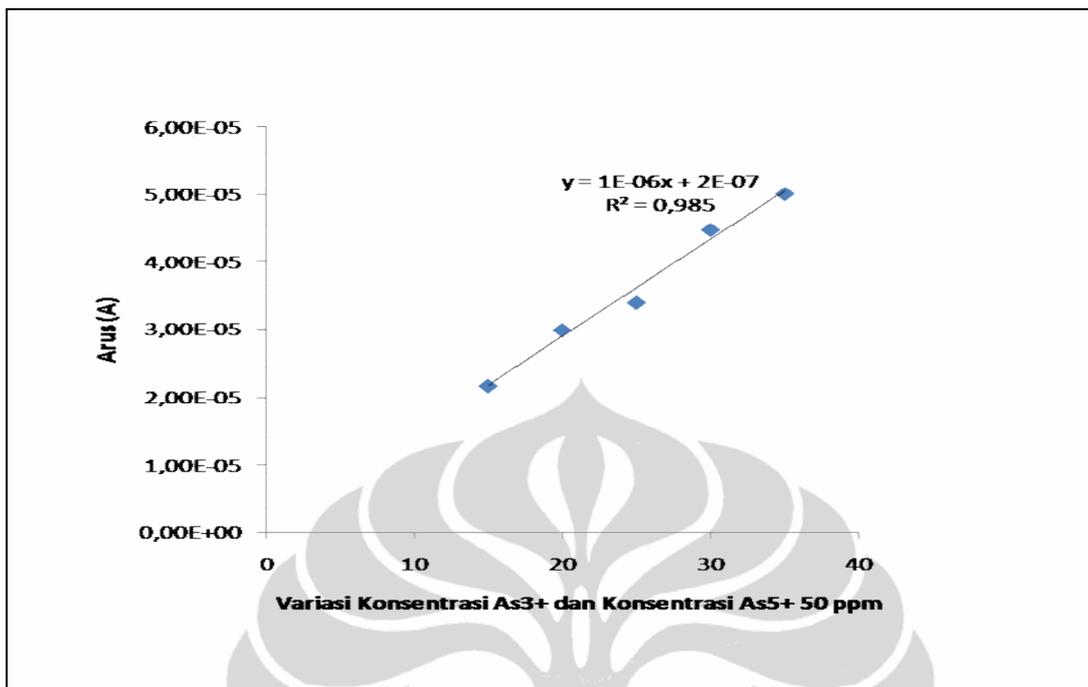
4.7 Penentuan kurva kalibrasi linier untuk campuran As^{5+} 50 ppm dan As^{3+} (15 ppm-35 ppm) pada kondisi optimum 1

Penentuan kurva kalibrasi linier dilakukan terhadap campuran As^{5+} 50 ppm dan As^{3+} (15 ppm-35 ppm), yaitu 0, 15, 20, 25, 30, dan 35 ppm. Pengukuran dilakukan pada potensial -1000 mV sampai 1000 mV (vs Ag/AgCl) dengan kondisi optimum untuk As^{3+} yaitu waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV dan *scan rate* 100mV/s. Gambar 4.15 menunjukkan *stripping* voltamogram hasil pengukuran campuran As^{5+} 50 ppm dan As^{3+} (15 ppm-35 ppm) pada GC

Dari gambar 4.15 pengukuran campuran As^{3+} (15 – 35 ppm) dan As^{5+} (50 ppm) dengan kondisi optimum untuk As^{3+} bahwa arus meningkat seiring dengan bertambahnya konsentrasi As^{3+} . Hal ini dikarenakan dengan bertambahnya konsentrasi As^{3+} dalam larutan maka akan semakin banyak As^{3+} di dalam larutan yang dapat direduksi menjadi As^0 pada permukaan elektroda saat proses deposisi yang terbentuk akan semakin banyak. Dengan demikian semakin banyak pula As^0 yang dioksidasi kembali menjadi As^{3+} saat proses *stripping* dan terjadi peningkatan arus. Respon linier diamati untuk kondisi 1 (gambar 4.16) $R = 0,985$)



Gambar 4.15 *Stripping* voltamogram GC dalam campuran As^{5+} 50 ppm dan As^{3+} (15 ppm-35 ppm) dengan potensial deposisi yang digunakan adalah -500 mV, waktu deposisi yang digunakan adalah 180 s, dan *scan rate* yang digunakan adalah 100 mV/s



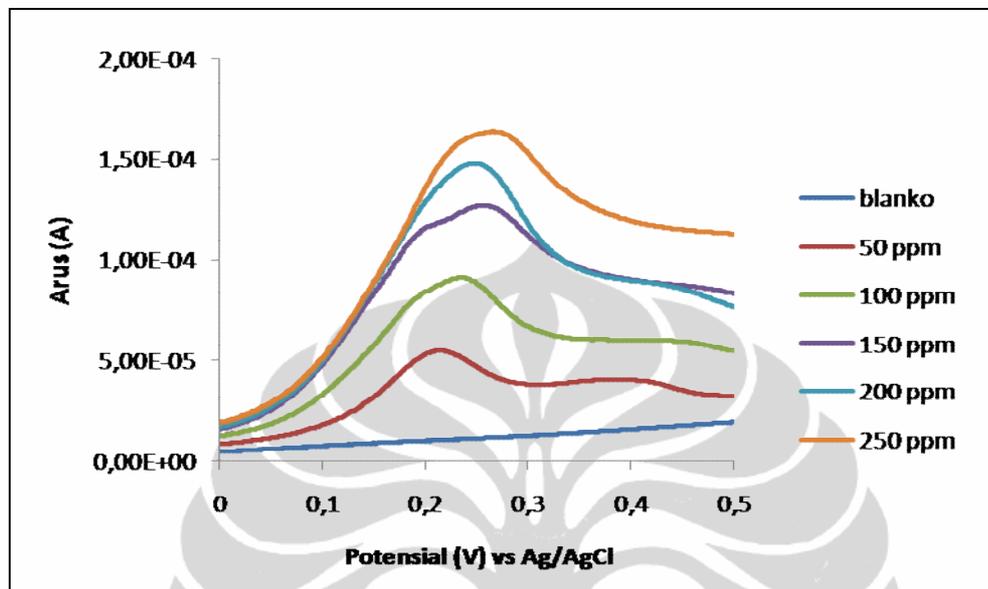
Gambar 4.16 Plot respon arus dalam campuran As^{5+} 50 ppm dan As^{3+} (15 ppm-35 ppm) dengan kondisi I yaitu potensial deposisi -500 mV, waktu deposisi 180 s, dan scan rate 100 mV/s. Data diambil dari gambar 4.15

4.8 Penentuan kurva kalibrasi linier untuk campuran As^{3+} (15 ppm) dan As^{5+} (50-250 ppm) pada kondisi optimum 2

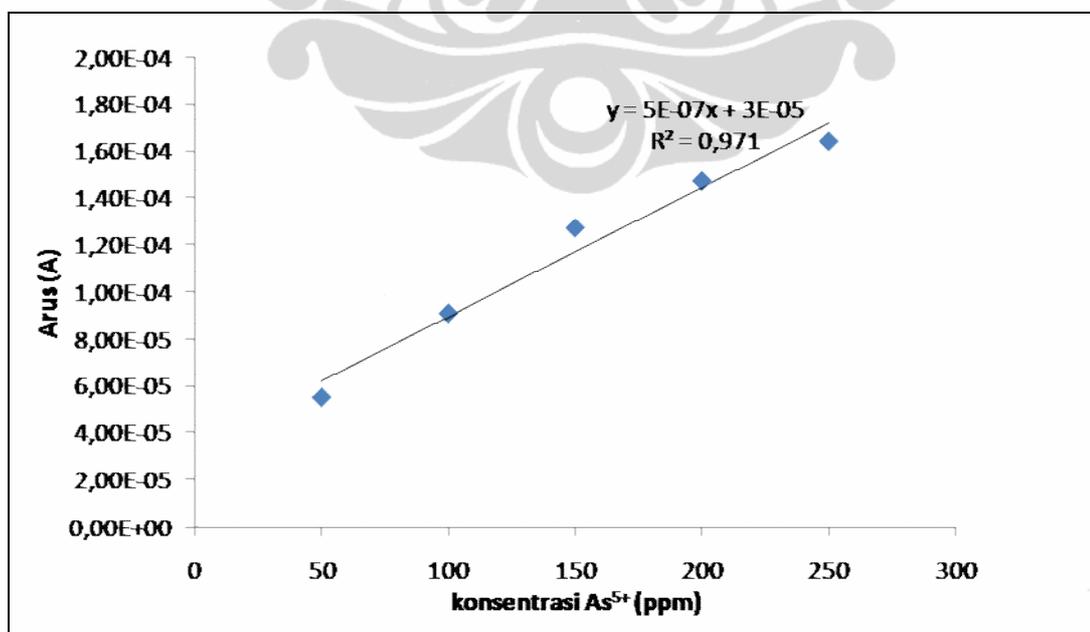
Penentuan kurva kalibrasi linier dilakukan terhadap campuran As^{3+} 15 ppm dengan enam variasi konsentrasi As^{5+} yaitu 0, 50, 100, 150, 200, dan 250 ppm. Pengukuran dilakukan pada kisaran potensial -1000 mV sampai 1000 mV (vs Ag/AgCl) dengan kondisi optimum untuk As^{5+} , waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1500 mV dan *scan rate* 200mV/s. Gambar 4.17 menunjukkan *stripping* voltamogram hasil pengukuran variasi konsentrasi As^{5+} (50 – 250 ppm) dalam larutan yang dicampur dengan As^{3+} (15 ppm) pada GC

Dari gambar 4.17 pengukuran campuran As^{5+} (50 – 250 ppm) dan As^{3+} (15 ppm) dengan kondisi optimum untuk As^{5+} terlihat dengan bertambahnya konsentrasi As^{5+} dalam campuran menaikkan arus yang terukur lebih tinggi dibandingkan pengukuran dengan kondisi optimum untuk As^{3+} . Hal ini mengindikasikan semakin banyak As^{5+} yang terdeposisi sehingga As^0 yang

terdeposit bertambah. Dengan demikian semakin banyak pula As^0 yang teroksidasi saat proses stripping dan arus pun akan meningkat. Respon linier diamati untuk kondisi 2 (gambar 4.18 dan $R = 0,971$)



Gambar 4.17 *Stripping* voltamogram GC dalam campuran As^{3+} 15 ppm dengan As^{5+} (50-250 ppm) dengan kondisi optimum 2 yaitu potensial deposisi -1500 mV, waktu deposisi 60 s, dan scan rate 200 mV/s



Gambar 4.18 Plot respon arus dalam campuran As^{3+} 15 ppm dengan As^{5+} (50-250 ppm) dengan kondisi optimum 2. Data diambil dari gambar 4.17

4.9 Penentuan batas deteksi elektroda GC untuk larutan As^{3+} dan As^{5+}

Batas deteksi yang biasa disebut LOD (*limit of detection*) ditentukan untuk mengetahui kadar minimal arsen yang dapat terdeteksi oleh elektroda GC. LOD merupakan kadar arsen yang memberikan respon arus sebesar arus blanko (respon arus elektroda GC tanpa adanya As^{3+} ditambah tiga kali simpangan baku blanko).

Penentuan batas deteksi dari elektroda GC dilakukan terhadap arsen yang memberikan respon arus yang linier. Pengukuran respon arus untuk menentukan batas deteksi untuk larutan As^{3+} dilakukan pada kisaran potensial -1000 mV sampai 1000 mV (Vs Ag/AgCl), waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan scan rate 100 mV/detik.

LOD ditentukan dari nilai respon arus rata-rata yang dihasilkan elektroda GC terhadap konsentrasi arsen berdasarkan perhitungan pada lampiran 6 didapatkan nilai LOD untuk elektroda GC sebesar 3,56 ppm. Nilai ini menunjukkan bahwa konsentrasi As^{3+} terendah yang dapat dideteksi oleh elektroda GC adalah sebesar 3,56 ppm

Penentuan batas deteksi dari elektroda GC dilakukan terhadap arsen yang memberikan respon arus yang linier. Pengukuran respon arus untuk menentukan batas deteksi untuk larutan As^{5+} dilakukan pada kisaran potensial -1000 mV sampai 1000 mV (Vs Ag/AgCl), waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1500 mV, dan scan rate 200 mV/detik.

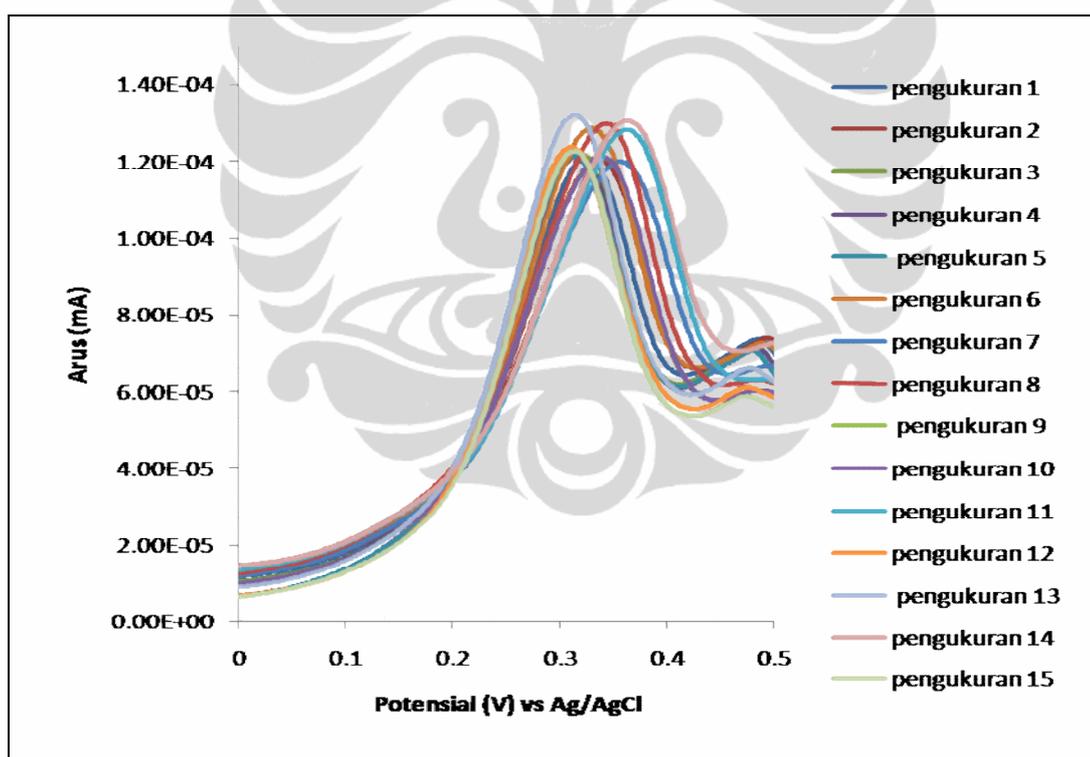
LOD ditentukan dari nilai respon arus rata-rata yang dihasilkan elektroda GC terhadap konsentrasi arsen berdasarkan perhitungan pada lampiran 6 didapatkan nilai LOD untuk elektroda GC sebesar 31,05 ppm. Nilai ini menunjukkan bahwa konsentrasi As^{5+} terendah yang dapat dideteksi oleh elektroda GC adalah sebesar 31,05 ppm

4.10 Penentuan kedapatulangan elektroda GC

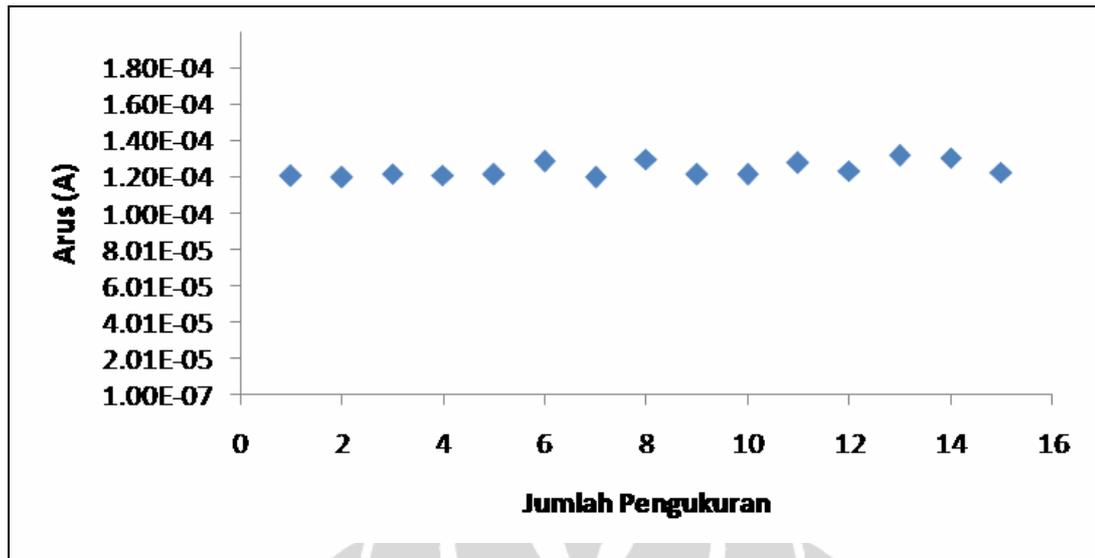
Penentuan kedapatulangan dilakukan untuk mengetahui presisi dari data yang diperoleh. Pengukuran dilakukan pada elektroda GC terhadap campuran larutan As^{3+} 15 ppm dengan As^{5+} 50 ppm sebanyak 15 kali pada kisaran potensial

-1000 mV sampai 1000mV (Vs Ag/AgCl), waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan scan rate 100 mV/detik (kondisi I).

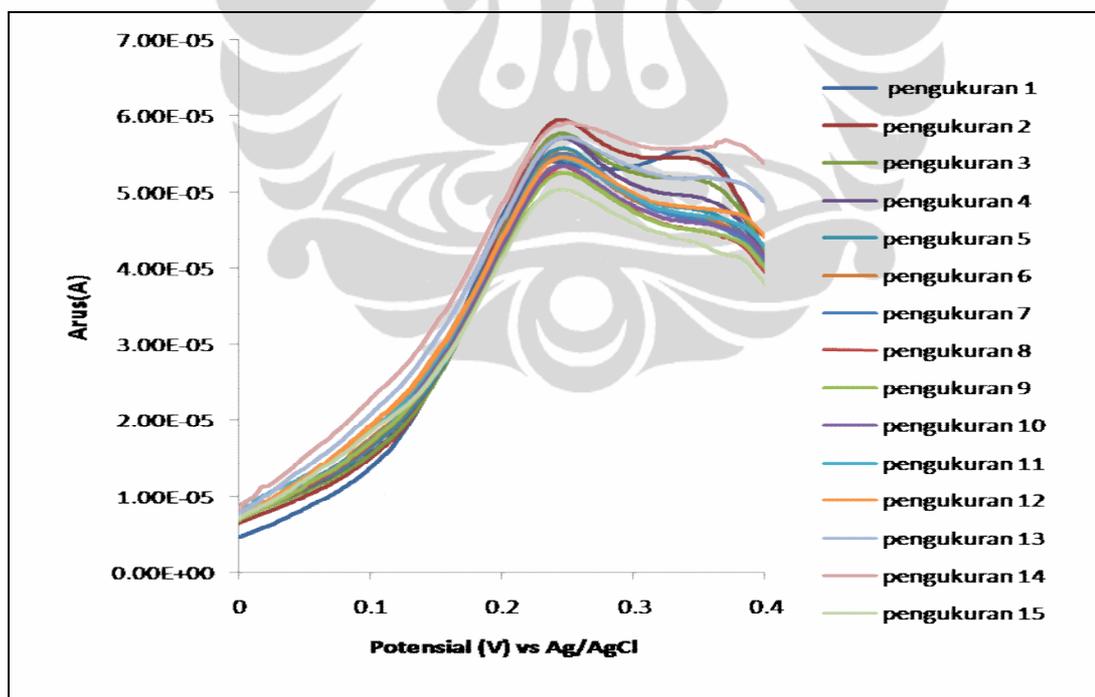
Pengukuran juga dilakukan pada elektroda GC terhadap campuran larutan As^{3+} 15 ppm dengan As^{5+} 50 ppm sebanyak 15 kali pada kisaran potensial -1000 mV sampai 1000mV (Vs Ag/AgCl), waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1500 mV, dan scan rate 200 mV/detik (kondisi 2). *Stripping* voltamogram hasil pengukuran dan plot respon arus terhadap jumlah pengukuran campuran As^{3+} 15 ppm dengan As^{5+} konsentrasi 50 ppm pada elektroda GC dapat dilihat pada gambar 4.19 dan gambar 4.20 untuk kondisi 2, gambar 4.21 dan 4.22 untuk kondisi 1. Dari hasil pengukuran didapatkan nilai standar deviasi relatif (RSD) sebesar 3,95 % untuk kondisi yang pertama dan 3,54 % untuk kondisi yang ke dua. Semakin kecil nilai RSD yang diperoleh maka akan semakin baik presisinya



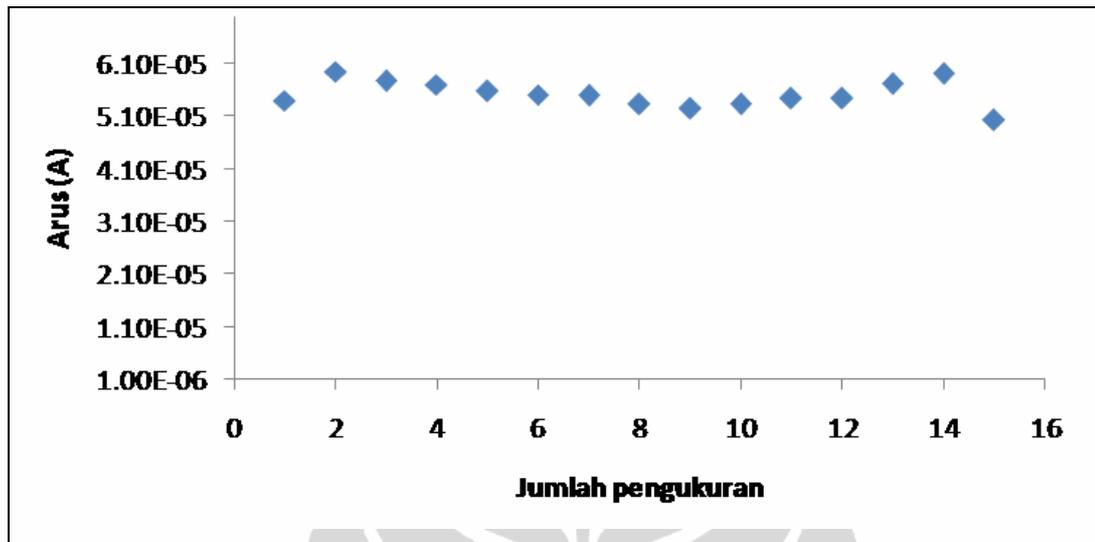
Gambar 4.19 Stripping voltamogram campuran larutan As^{3+} 15 ppm dengan As^{5+} 50 ppm dengan kondisi 2. Potensial deposisi -1500 mV, waktu deposisi 60 detik, dan scan rate 200 mV/ s



Gambar 4.20 Respon kuat arus kedapatulangan pada campuran larutan As^{3+} 15 ppm dan As^{5+} 50 ppm dengan kondisi optimum untuk As^{5+} menggunakan potensial deposisi -1500 mV, waktu deposisi 60 detik, dan scan rate 200 mV/ s. Data diambil dari gambar 4.19



Gambar 4.21 Stripping Voltammogram kedapatulangan pada campuran larutan As^{3+} 15 ppm dan As^{5+} 50 ppm dengan kondisi optimum 1, potensial deposisi -500 mV, waktu deposisi 180 detik, dan scan rate 100 mV/ s

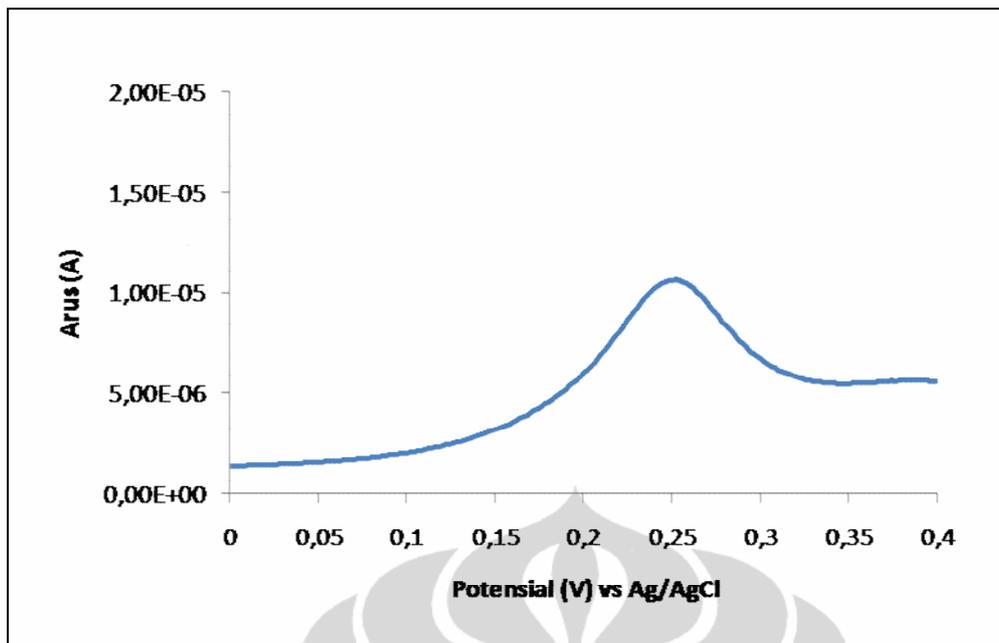


Gambar 4.22 Respon kuat arus kedapatulangan pada campuran larutan As^{3+} 15 ppm dengan As^{5+} 50 ppm, menggunakan kondisi optimum 2, potensial deposisi -1500 mV, waktu deposisi 60 detik, dan scan rate 200 mV/ s. Data diambil dari gambar 5.21

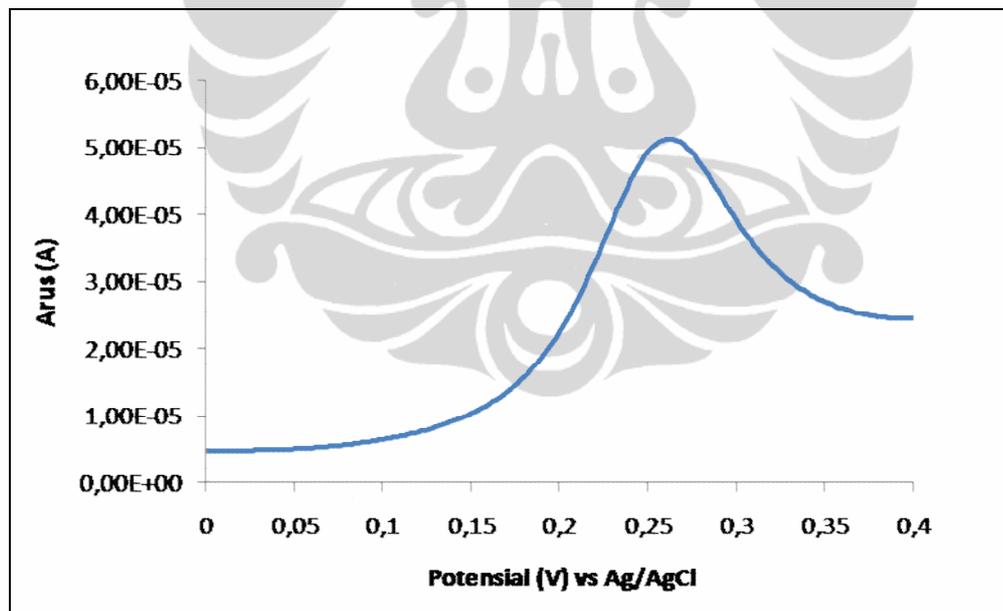
4.11 Aplikasi untuk Analisis kandungan Ion As^{3+} dan As^{5+} dalam Sampel air

Tahap aplikasi ini dilakukan terhadap sampel air dalam kemasan, sampel air yang akan diukur kandungan logamnya disiapkan dengan cara menambahkan konsentrasi ion As^{3+} dan As^{5+} dalam sampel masing-masing 10 ppm dan 35 ppm, ke dalam campuran ditambahkan Au^{3+} 0,1 mM dan menggunakan elektrolit yang sama HCl 0,1 M. Kondisi pengukuran yang pertama (selektif untuk As^{3+}) pada potensial -500 mV, waktu deposisi = 180 detik dan *scan rate* = 100 mV/s dilanjutkan dengan kondisi pengukuran ke dua (selektif untuk As^{3+} dan As^{5+}) pada potensial deposisi = -1500 mV, waktu deposisi = 60 s, scan rate = 200 mV/s.

Gambar 4.23 dan Gambar 4.24 menunjukkan voltamogram sampel air yang diukur dengan kondisi I dan kondisi II



Gambar 4.23 *Anodic stripping* voltamogram pengukuran sampel air minum dalam kemasan pada elektroda *glassy carbon* kondisi I (potensial deposisi -500 mV, waktu deposisi 180 s, dan scan rate 100 mV/s)



Gambar 4.24 *Anodic stripping* voltamogram pengukuran sampel air minum dalam kemasan pada elektroda *glassy carbon* kondisi II (potensial deposisi -1500 mV, waktu deposisi 60 s, dan scan rate 200 mV/s)

Dari Gambar 4.23 dan Gambar 4.24 terlihat puncak arus yang terukur pada kondisi II lebih tinggi dari kondisi I dimana untuk kondisi I arus puncak yang

dihasilkan = $4,05 \times 10^{-5}$ A dan kondisi II = $5,04 \times 10^{-5}$. Dari selisih puncak arus kondisi I dan II dapat ditentukan konsentrasi As^{5+}

Tabel hasil Pengukuran kandungan ion As^{3+} dan As^{5+} dalam sampel

Logam	Konsentrasi yang seharusnya	Konsentrasi dalam Sampel	% kesalahn
As^{3+}	10 ppm	9,57 ppm	4,3 %
$As^{3+} + As^{5+}$	45 ppm	40,7 ppm	9,56 %
As^{5+}	35 ppm	31,13 ppm	11,14 %



BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

1. Larutan emas dapat digunakan sebagai katalis untuk deteksi elektrokimia As^{3+} dan As^{5+} pada elektroda *glassy carbon*
2. Deteksi ion As^{3+} dapat dilakukan pada kondisi potensial deposisi = -500 mV, waktu deposisi = 180 s, dan *scan rate* = 100 mV/s (kondisi I)
3. Deteksi ion As^{5+} dapat dilakukan pada kondisi potensial deposisi = -1500 mV, waktu deposisi = 60 s dan *scan rate* = 200 mV/s (kondisi II)
4. Campuran ion As^{3+} dan As^{5+} dapat ditentukan dengan mengaplikasikan kondisi I dan kondisi II, dengan kondisi I selektif untuk As^{3+} dan kondisi II untuk campuran As^{3+} dan As^{5+}
5. Batas deteksi yang diperoleh untuk ion As^{3+} dan As^{5+} masing-masing sebesar 3,56 ppm dan 31,05 ppm
6. Kedapatulangan yang baik ditunjukkan dengan RSD *anodic stripping voltametry* pada kondisi I dan kondisi II untuk ion-ion As^{3+} dan As^{5+} masing-masing adalah 3,95 % dan 3,54 %
7. Uji aplikasi dilakukan dengan melakukan uji sampel air minum dalam kemasan yang ke dalamnya ditambahkan ion-ion As^{3+} dan As^{5+} . Hasil yang diperoleh dengan metode ini mempunyai persen kesalahan 4,3 % untuk As^{3+} dan 11,14 % untuk As^{5+}

5.2 Saran

1. Untuk penelitian selanjutnya disarankan agar melakukan variasi pada konsentrasi HAuCl_4 yang digunakan agar dapat mendeteksi campuran logam As^{3+} dan As^{5+} dengan batas deteksi yang rendah
2. Disarankan juga untuk menggunakan variasi asam sebagai larutan elektrolit pada pengukuran arsen agar dapat dipelajari mengenai efek penggunaan asam yang berbeda.
3. Perlu juga dipelajari mengenai efek kehadiran ion logam lain dalam deteksi campuran As^{3+} dan As^{5+}

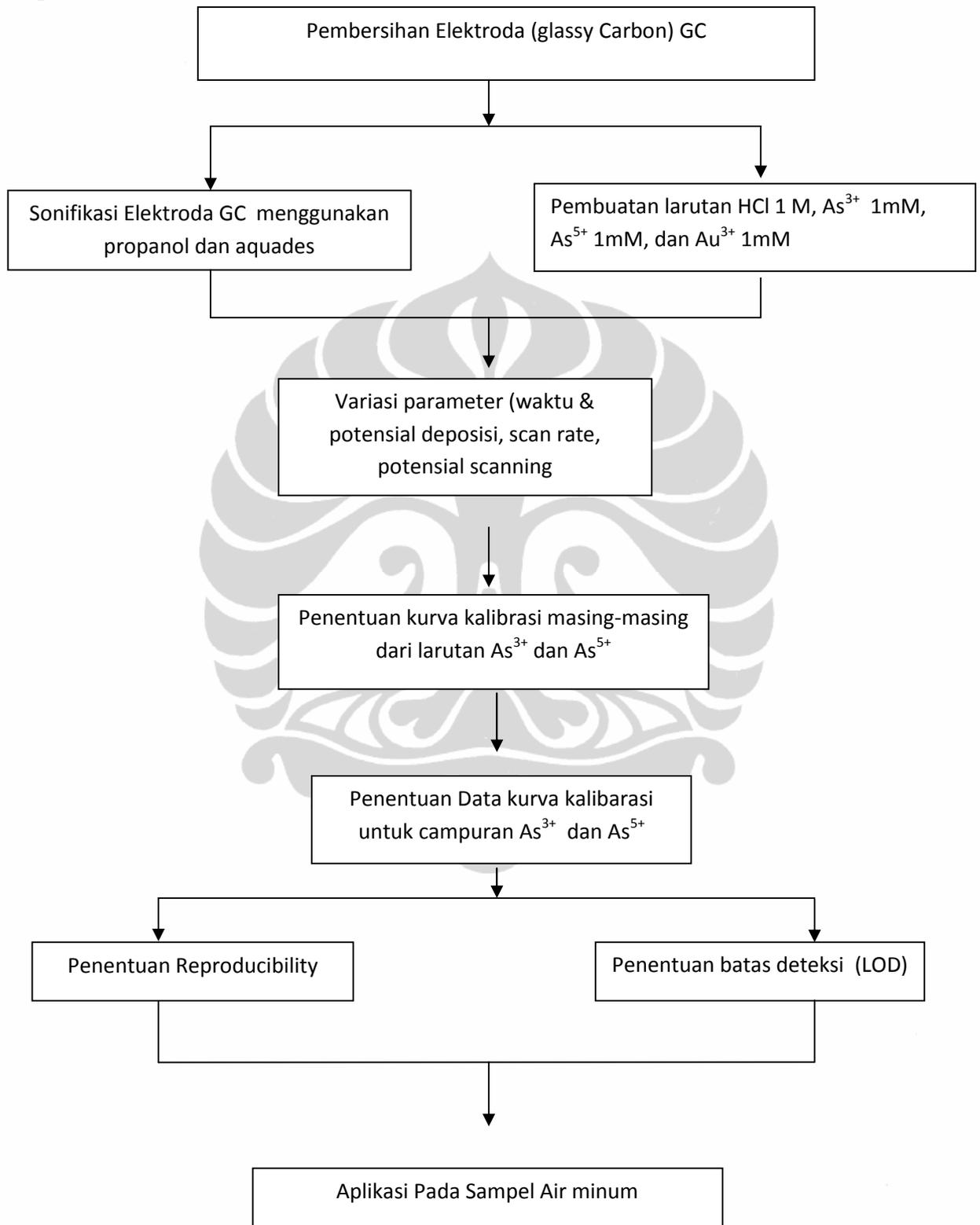
DAFTAR PUSTAKA

- Al-Nakib., et.al. *Arsenic Detection by Nanogold/Conducting-Polymer-Modified Glassy Carbon Electrodes. Journal of Applied Polymer Science.* 2007, 104, 1306-1311.
- Arsenic Toxicity. http://www.relife.com/IDetoxamin/arsenic_toxicity.htm, 20 November 2010.
- Aurelia, Inezia. (2005). *Studi modifikasi glassy carbon dengan teknik elektrodeposisi iridium oksida untuk aplikasi sebagai elektroda sensor arsen (III).* Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia. FMIPA UI.
- Bott, Andrian W. *Practical problems in voltammetry 3: Reference electrodes for voltammetry.* (n.d). <http://www.currentseparations.com/issues/14-2/cs14-2d.pdf>
- Chandra Paul, Samir., et al. *Voltammetric Study of Arsenic (III) and Arsenic (V) in Ground Water of Hajigonj and Kalkini in Bangladesh. Pak. J. Anal. Environ. Chem.* Vol. 9, No. 1 (2008) 49 – 55
- Daisuke, Yamada., et al. *Anodic Stripping Voltammetry of Inorganic Species of As³⁺ and As⁵⁺ at Gold-Modified Boron-Doped Diamond Electrodes. Journal of Electroanalytical Chemistry.* 2008, 615, 145-153.
- Ehsan, Majid., et.al. *Electrochemical Determination of Arsenite Using a Gold Nanoparticle Modified Glassy Carbon Electrode and Flow Analysis. Anal. Chem.* 2006, 78, 762-769.
- Feeney, Rosemary and P. Kounaves, Samuel. *Voltammetric measurement of arsenic in natural waters. Talanta* 58 (2002) 23–31
- Gold. (n.d). 15 November 2010. www.webexhibits.org/causesofcolor/9.html
- Harvey, D. (2000). *Modern analytical chemistry*, Int. edition. McGraw-Hill. United State. Page 508 - 509.
- Kopanica, M and L. Novotny. *Determination of Traces of Arsenic (III) by Anodic Stripping Voltammetry in Solutions, Natural Water and Biological Material. Analytical Chimica Acta.* 1998, 368, 211-218.
- Properties of gold.* (n.d). 20 November 2010
http://www.gold.org/?phpsessid=433fcc66c588300963b770885f617336/discover/scienseandindustry/properties_of_gold.
- Structure of glassy carbon.* (n.d). 20 November 2010.
<http://www.sciencedaily.com/releases/2007/09/070924172959.htm>

- Transformasi dan Persebaran Senyawa Arsen di Laut.
<http://www.tlitb.org/artikel.php?id=8&jenis=2>, 19 November 2010 pk.9:36.
- Tri A., Maria. (2006). *Modifikasi glassy carbon dan grafit dengan teknik elektrodeposisi iridium oksida untuk aplikasi sebagai elektroda sensor merkuri*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia. FMIPA-UI.
- Wibowo, Rahmat. 2007. *KSK Analisa II : Analisis Elektrokimia*. Departemen Kimia. FMIPA UI
- Wijaya, Lany. (2008). *Modifikasi elektroda karbon dengan nanopartikel emas dan aplikasinya sebagai sensor arsen*. Departemen Kimia. FMIPA-UI.
- Xiu-Ping Yan, Xue-Bo Yin, Xi-Wen He, and Yan Jiang, “*Flow Injection on-line Sorption Preconcentration Coupled with Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry for Determination of (Ultra)trace Amounts of Arsenic (III) and Arsenic (V) in Natural Water Samples*”, *Anal. Chem.* 2002, **74**, 2162
- Xuan, Dai., et.al. *Anodic Stripping Voltametry of Arsenic (III) Using Gold Nanoparticle-Modified Electrode*. *Anal. Chem.* 2004, 76,5924-5929.
- Yang, Song and Greg M.Swain. *Total Inorganic Arsenic Detection in Real Water Sample Using Anodic Stripping Voltammetry and a Gold-Coated Diamond Thin-Film Electrode*. *Analytica Chimica Acta*. 2007, 593, 7-12.
- Yi He, Yan Zheng, Mala Ramnaraine, David C. Locke, *Differential pulse cathodic stripping voltammetric speciation of trace level inorganic arsenic compounds in natural water samples*. *Analytica Chimica Acta* 511 (2004) 55–61

LAMPIRAN

Lampiran 1 : Skema Penelitian



Lampiran 2. Data tinggi arus penentuan kurva kalibrasi linier dan penentuan Batas deteksi (LOD)

- a. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi konsentrasi As^{3+} pada GC

Konsentrasi arsen ³⁺ (ppm)	Arus (mA)
0	$8,28 \times 10^{-6}$
15	$2,23 \times 10^{-5}$
20	$3,01 \times 10^{-5}$
25	$3,76 \times 10^{-5}$

- b. Penentuan batas deteksi (LOD) pada GC

Daerah kelinieran respon arus diplot terhadap konsentrasi As^{3+} , maka didapatkan persamaan garis :

$$Y = 8 \times 10^{-6} X + 1 \times 10^{-5}$$

Batas deteksi /limit deteksi (LOD) ditentukan dengan

$$\text{LOD} = a + 3S_o$$

Dengan S_o adalah standar deviasi untuk larutan uji tanpa As^{3+}

$$\text{LOD} = 1 \times 10^{-5} + 3 \times (8,28 \times 10^{-6})$$

$$\text{LOD} = 3,484 \times 10^{-5}$$

LOD yang didapatkan ini kemudian di substitusikan sebagai nilai Y pada persamaan :

$$Y = 8 \times 10^{-6} X + 1 \times 10^{-5}$$

Sehingga didapatkan nilai limit deteksi pada 3,56 ppm

Lampiran 3. Data tinggi arus puncak oksidasi terhadap variasi konsentrasi As^{5+} pada GC

Konsentrasi As^{5+} (ppm)	Arus (mA)
0	$8,28 \times 10^{-6}$
50	$5,20 \times 10^{-5}$
100	$8,61 \times 10^{-5}$
150	$1,35 \times 10^{-4}$

- c. Penentuan batas deteksi (LOD) pada GC
 Daerah kelinieran respon arus diplot terhadap konsentrasi As^{5+} , maka didapatkan persamaan garis :

$$Y = 8 \times 10^{-7} X + 8 \times 10^{-6}$$
 Batas deteksi /limit deteksi (LOD) ditentukan dengan

$$\text{LOD} = a + 3S_o$$
 Dengan S_o adalah standar deviasi untuk larutan uji tanpa As^{5+}

$$\text{LOD} = 8 \times 10^{-6} + 3 \times (8,28 \times 10^{-6})$$

$$\text{LOD} = 3,284 \times 10^{-5}$$
 LOD yang didapatkan ini kemudian di substitusikan sebagai nilai Y pada persamaan : $Y = 8 \times 10^{-7} X + 8 \times 10^{-6}$
 Sehingga didapatkan nilai limit deteksi pada 31,05 ppm

Lampiran 4. Data tinggi arus dan penentuan RSD serta kedayatulan elektroda

a. Kondisi I

Jumlah Pengukuran	Arus (mA)
1	$5,40 \times 10^{-5}$
2	$5,95 \times 10^{-5}$
3	$5,77 \times 10^{-5}$
4	$5,70 \times 10^{-5}$
5	$5,57 \times 10^{-5}$
6	$5,51 \times 10^{-5}$
7	$5,50 \times 10^{-5}$
8	$5,33 \times 10^{-5}$
9	$5,24 \times 10^{-5}$
10	$5,34 \times 10^{-5}$
11	$5,44 \times 10^{-5}$
12	$5,45 \times 10^{-5}$
13	$5,71 \times 10^{-5}$
14	$5,91 \times 10^{-5}$
15	$5,03 \times 10^{-5}$
Rata-rata	$5,56 \times 10^{-5}$
Standar deviasi	$2,19 \times 10^{-6}$
RSD	3,95 %

b. Kondisi II

Jumlah Pengukuran	Arus (mA)
1	$1,21 \times 10^{-4}$
2	$1,20 \times 10^{-4}$
3	$1,22 \times 10^{-4}$
4	$1,21 \times 10^{-4}$
5	$1,21 \times 10^{-4}$
6	$1,29 \times 10^{-4}$
7	$1,20 \times 10^{-4}$
8	$1,30 \times 10^{-4}$
9	$1,21 \times 10^{-4}$
10	$1,21 \times 10^{-4}$
11	$1,28 \times 10^{-4}$
12	$1,24 \times 10^{-4}$
13	$1,32 \times 10^{-4}$
14	$1,31 \times 10^{-4}$
15	$1,23 \times 10^{-4}$
Rata-rata	$1,24 \times 10^{-4}$
Standar deviasi	$4,399 \times 10^{-6}$
RSD	3,54 %

DETEKSI ION As^{3+} DAN As^{5+} PADA ELEKTRODA KARBON DENGAN METODE ANODIC STRIPPING VOLTAMMETRY

Dr.Ivandini T.A, dan Yuliwarni

1. Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia, Kampus UI ,
Depok, Kode Pos, Indonesia

E-mail: *ivandinita@yahoo.com*

Abstrak

Deteksi secara elektrokimia dari campuran larutan As^{3+} dan As^{5+} dalam larutan yang mengandung ion Au^{3+} telah dilakukan dengan menggunakan *Metode Anodic Stripping Voltammetry* pada elektroda kerja *glassy carbon*, elektroda pendukung platina dan elektroda reference $Ag/AgCl$. Metode yang digunakan berdasarkan stripping oksidasi dari As^0 yang terdeposit pada elektroda karbon. Kondisi optimum yang diperoleh untuk As^{3+} pada potensial deposisi -500 mV, scan rate 100mV/s, dan waktu deposisi 180 detik. Sedangkan untuk mereduksi As^{5+} dibutuhkan potensial yang lebih besar (negatif) untuk memenuhi energi aktivasi As^{5+} . Kondisi optimum diperoleh untuk As^{5+} pada potensial -1500mV, scan rate 200 mV/s, dan waktu deposisi 60 s. Untuk membedakan As^{3+} dan As^{5+} secara kuantitatif dalam campuran, masing-masing tahap stripping voltammetry harus dilakukan dan dihitung secara matematis.

Respon linier diamati untuk larutan As^{3+} pada daerah konsentrasi 15 ppm sampai 35 ppm ($R^2 = 0,985$) Sedangkan untuk larutan As^{5+} pada daerah konsentrasi 50 ppm sampai 250 ppm ($R^2 = 0,971$). Batas deteksi 3,56 dan 31,05 ppm dapat dicapai untuk masing-masing As^{3+} dan As^{5+} dalam campuran larutan. Kedapatulangan yang diperoleh untuk stripping voltammetry dari As^{3+} dan As^{5+} dengan ($n = 15$) RSD sebesar 3,95 % dan 3,54 %.

Kata Kunci : As^{3+} , As^{5+} , *anodic stripping voltammetry*, *glassy carbon*, Au^{3+}

Abstract

Electrochemical detection of mixture solutions of As^{3+} and As^{5+} in the presence of Au^{3+} has been investigated by stripping voltammetry at glassy carbon electrodes. The method was performed based on stripping oxidation of As^0 deposited at the electrode surface. Whereas As^{3+} can be deposited by simple electrochemical reduction of As^{3+} to As^0 at -500m V (vs. $Ag/AgCl$), much higher potential is required to overcome the activation energy of As^{5+} reduction. Optimum condition for As^{3+} deposition observed at the potential of -500 mV, scan rate of 100 mV/s and deposition time of 180s. On the other hand, optimum condition for As^{5+} deposition was achieved at the potential of -1500 mV, scan rate of 200 mV/s and deposition time of 60s. Therefore, to differentiate As^{3+} and As^{5+} quantification in a mixture solution, both stripping voltammetry methods should be performed and calculated mathematically. Good linear responses were observed for each standard solution of As^{3+} and As^{5+} . Linear calibration curve could also be achieved for a series concentrations of 50-250 ppm As^{5+} ($r^2 = 0.971$) and for a series concentrations of 15-35 ppm As^{3+} ($r^2 = 0.985$). Detection limits of 3,56 ppm and 31,05 ppm can be achieved for As^{3+} and As^{5+} in a mixture solution, respectively. The reproducibility was shown for stripping voltammetry of As^{3+} and As^{5+} with an RSD ($n = 15$) of 3,95% and 3,54%, respectively.

Key Words : Total inorganic arsenic, Stripping voltammetry, glassy carbon, gold

1. Pendahuluan

Masalah kontaminasi arsenik pada lingkungan merupakan masalah global karena tingginya toksisitas terhadap organisme hidup dan distribusinya ke seluruh dunia. Kontaminasi arsenik umumnya terjadi pada air yang berasal dari alam, melalui erosi batu-batuan, mineral dan tanah. Negara dengan kontaminasi arsenik tertinggi adalah Bangladesh dan West Bengal, India, dimana kadar arsenik mencapai 2500 µg/L dalam air tanah. Kontaminasi lainnya yaitu Amerika, Taiwan, Chile, Argentina, Turki, Cina, Nepal, Vietnam, dan Thailand. (Jaroon, 2009).

Penyakit kronik yang disebabkan oleh paparan arsen adalah luka pada kulit, respiratory, cardiovascular, gastrointestinal, genotoxic, mutagenic dan pencetus kanker. Karena tingginya masalah yang berkaitan dengan arsenik pada level rendah, US Environmental Protection (EPA) mengusulkan kadar standar arsenik untuk air minum di bawah Safe Water Amendments (SDWA), dengan menurunkan kadar kontaminan maksimum (MCL) dari 50 menjadi 10 µg/L. Sistem air minum harus memenuhi standar baru mulai bulan Januari 2006. (Yi He, 2004)

Meningkatnya arsenik telah ditemukan dalam air minum pada sebagian negara di dunia seperti Bangladesh, India, Inggris dan Thailand dan beberapa negara bagian di Amerika seperti California, Oregon, Massachusetts, Maine dan New Hampshire. Peningkatan arsenik yang dilaporkan dari literatur terjadi di Bangladesh, dimana sekitar lebih dari 44 distrik terkontaminasi arsenik dan telah diperkirakan 57 juta penduduk mengkonsumsi air minum yang terkontaminasi arsenik. Situasi Bangladesh telah dikategorikan wabah keracunan terbesar abad ini. Hal ini juga menunjukkan pentingnya pengembangan sistem pengukuran cepat pada tempat seperti kontaminan. Meskipun keakuratan dan teknik penapisan cepat untuk beberapa logam berat, seperti timah dan tembaga, telah dilaporkan menggunakan peralatan field portable, tidak ada peralatan portable yang tersedia secara komersial yang secara rutin dapat digunakan untuk penapisan arsenik dengan cepat. (Rosemary, 2002)

Dalam lingkungan alam, tingkat oksidasi arsenik: Seperti As(V), As (III), As (0), dan As (III) hadir dalam bentuk senyawa anorganik dan organik. Baru-baru ini, lebih dari 20 spesies arsenik berbagai tingkat racun telah diidentifikasi dalam lingkungan dan sistem-sistem biologis. Arsenik anorganik spesies, i.e. arsenite (As (III)) dan arsenate (As (V)), yang sebagian besar ditemukan di alam air, lebih beracun daripada spesies organik seperti asam monomethyl arsenik (MMA) dan dimethylarsonic asam (DMA) yang sebagian besar ditemukan dalam sampel biologis. Arsenobetaine (ASB) dan arsenocholine (ASC) banyak ditemukan

di laut yang tidak beracun. Secara umum, organisme dapat mengkonversi spesies arsenik anorganik beracun menjadi spesies organik yang kurang beracun. Komponen arsen organik memiliki toksisitas yang lebih rendah dibandingkan dengan komponen arsen anorganik. (Jaroon, 2009)

Penentuan / spesiasi arsenik sangat penting dan dikenal dengan baik. Berbagai teknik telah diajukan untuk menentukan arsenik, seperti spektrofotometri yang biasanya diterapkan untuk test kit lapangan, *hydride generation atomic absorption spectrometry* (Hg-AAS), *atomic fluorescence spectrometry* (AFS), juga ICP yang dikombinasikan dengan AES (*atomic emission spectrometry*), *mass spectroscopy method* (ICP-MS), Spektrometri sinar-X, *neutron activation analysis* (NAA), elektroforesis, *chemiluminescence* dan teknik elektrokimia. Saat ini, teknik yang mampu untuk menentukan beberapa arsenik anorganik dan spesies arsenik organik didasarkan pada pemisahan kromatografi digabungkan dengan ICP-MS, HG-AAS, atau deteksi AFS. Namun, metode ini membutuhkan instrumentasi canggih, biaya operasi yang tinggi dan sulit untuk diterapkan di lapangan. Di lain pihak, metode elektrokimia, seperti *stripping voltammetry* dan *stripping potentiometry* membutuhkan biaya lebih murah dan ukuran instrumentasi lebih kecil sehingga dapat diaplikasikan pada on-site analysis. Biasanya penentuan spesies arsenik anorganik lebih diutamakan karena pada arsenit (As^{3+}) 25-60 kali lebih beracun daripada arsenate (As^{5+}) dan beberapa ratus kali arsenic organik. (Jaroon, 2009)

Metode elektrokimia dengan teknik *stripping voltammetry* untuk mengidentifikasi As^{3+} dan As^{5+} telah banyak dilakukan. Forsberg et al. menyelidiki keberadaan arsen dengan teknik *anodic stripping voltametry* (ASV) dengan berbagai elektroda (Hg, Au, Pt) dan menunjukkan bahwa Au memberikan respon paling sensitif terhadap reaksi oksidasi arsen, ini disebabkan terbentuknya senyawa intermetalik Au-As yang stabil dalam tahap deposisi. Pada tahap stripping senyawa tersebut dioksidasi sehingga As^{3+} dapat dideteksi (Y. Song 2007, didalam Yamada 2007). Deteksi campuran As^{3+} dan As^{5+} dengan teknik *anodic stripping voltametry* (ASV) dengan elektroda boron-doped diamond (BDD) yang dimodifikasi emas menunjukkan bahwa elektroda ini dapat digunakan untuk mendeteksi As^{3+} dan As^{5+} di dalam campuran larutan dengan batas deteksi sebesar 5 dan 100 ppb. As^{3+} dapat didepositkan dengan reduksi secara elektrokimia pada potensial -400 V (vs Ag/AgCl), potensial yang lebih tinggi dibutuhkan untuk memenuhi energi aktivasi dari reduksi As^{5+} . Pada potensial yang tinggi terjadi evolusi gas hidrogen, untuk itu salah satu tahap harus ditambahkan untuk menghilangkan gas hidrogen yang teradsorpsi pada

permukaan elektroda selama tahap reduksi (Yamada, 2007). Chandra Paul et.al. pada tahun 2008 menentukan kandungan As^{3+} dan As^{5+} dalam air tanah menggunakan tiga metode *Square Wave Anodic Stripping Voltammetry (SWASV)*, *Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV)* dan *Normal Pulse Anodic Stripping Voltammetry (NPASV)*. Metode *Square Wave Anodic Stripping Voltammetry (SWASV)* menunjukkan hasil yang paling baik untuk deteksi campuran As^{3+} dan As^{5+} . (Chandra Paul,2008)

Pada penelitian sebelumnya, modifikasi elektroda karbon dengan menggunakan nanopartikel emas telah digunakan untuk mendeteksi senyawa arsen(Lany,2008). Sensor tersebut linier untuk konsentrasi As^{3+} pada rentang konsentrasi 0 – 10 μM dengan nilai limit deteksi sebesar 13,128 ppb untuk elektroda GC-AuNP, linier pada rentang konsentrasi 0 -20 μM untuk elektroda BDD-AuNP.

Modifikasi permukaan elektroda karbon dengan lapisan tipis logam maupun dengan nano partikel mampu memberikan respon terhadap deteksi arsen namun sering timbul masalah dalam penggunaan analisis rutin seperti sensitivitasnya rendah, presisinya buruk, reaksi transfer elektronnya lambat, stabilitasnya buruk, dan tidak *reproducible* (Yamada (2007), Lany (2008)).Selain itu elektroda tersebut tidak memberikan sensitivitas yang baik untuk deteksi As^{5+} .

Pada penelitian ini digunakan emas (Au) dalam bentuk larutan yang ditambahkan ke dalam campuran As^{3+} dan As^{5+} , pada saat dideposisikan akan terbentuk intermetalik Au-As. Adanya ion Au^{3+} sebagai katalis pada elektroda *glassy carbon* ini akan memberikan respon arus puncak pada voltamogram pengukuran As^{3+} dan As^{5+} secara stripping voltammetry.

2. Ekperimental

2.1 Alat dan Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini meliputi asam klorida, 1-propanol, seluruhnya dengan spesifikasi *pro analyst(p.a)* yang diperoleh dari Merck, Hidrogen tetrakloroaurat(III) trihidrat ($H AuCl_4$), Sodium Arsenit ($NaAsO_2$), Sodium Arsenat ($Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$), α -alumina 0,5 μM yang diperoleh dari Wako, kertas saring (PT.Bratachem), serta akuademin(PT.STU)

2.2 Preparasi elektroda karbon

Pembersihan elektroda dilakukan dengan mengampas salah satu permukaannya dengan α alumina 0,5 μM sampai permukaannya mengkilap seperti kaca. Setelah itu elektroda disonikasi dalam 1 propanol dan akuademin masing-masing selama

20 menit. Selanjutnya elektroda dikeringkan dan siap untuk digunakan.

2.3 Pengukuran elektrokimia

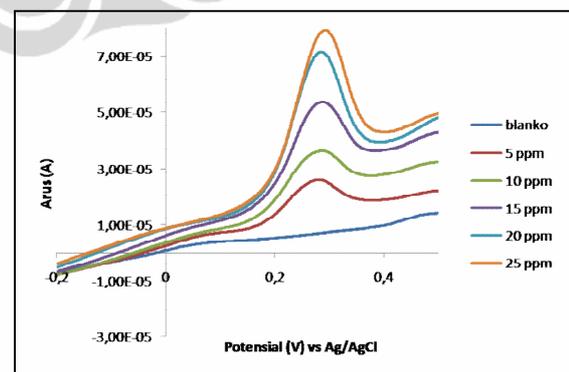
Pengukuran respon arus dengan metode *anodic stripping voltammetry* dikerjakan menggunakan potensiostat (EDAQ) dengan sistem tiga elektroda. Sistem tiga elektroda tersebut menggunakan elektroda karbon (*glassy carbon*) sebagai elektroda kerja, elektroda Ag/AgCl jenuh dalam KCl 3,5 M sebagai elektroda pembanding, dan elektroda Pt berbentuk spiral sebagai elektroda pendukung.

3. Hasil dan Pembahasan

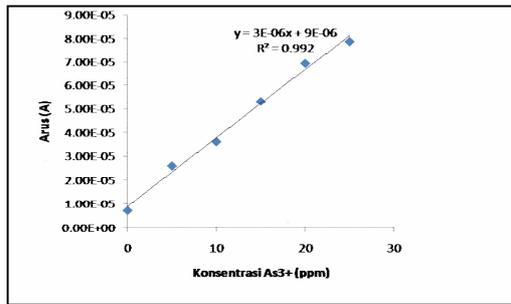
3.1 *Anodic stripping voltammetry* As^{3+} pada elektroda karbon (*glassy carbon*)

Penentuan kurva kalibrasi linier dilakukan terhadap enam konsentrasi As^{3+} , yaitu 0, 5, 10, 15, 20, 25, pengukuran dilakukan pada kisaran potensial -1000 mV sampai 1000 mV(vs Ag/AgCl) dengan kondisi optimum (Lani, 2008) 180 detik, potensial deposisi -500 mV dan scan rate 100 mV/s. Gambar 1 menunjukkan stripping voltamogram hasil pengukuran variasi konsentrasi pada GC.

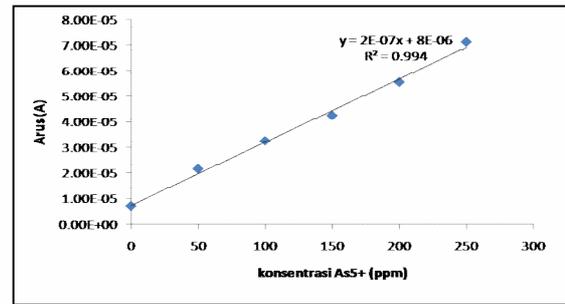
Pada gambar 1 terlihat bahwa arus meningkat seiring bertambahnya konsentrasi As^{3+} . Hal ini disebabkan bertambahnya konsentrasi As^{3+} maka akan semakin banyak jumlah As^{3+} di dalam larutan yang dapat direduksi menjadi As^0 pada permukaan elektroda saat proses deposisi dan kompleks Au-As yang terbentuk akan semakin banyak. Dengan demikian semakin banyak pula As^0 yang akan dioksidasi kembali menjadi As^{3+} saat proses stripping dan arus pun akan meningkat.



Gambar 1. Stripping voltamogram GC dalam berbagai variasi konsentrasi As^{3+} (0–25 ppm) dalam HCl 0,1 M dengan kehadiran ion Au^{3+} , potensial deposisi =-500 mV, *scan rate* = 100 mV/s dan waktu deposisi =180 s



Gambar 2. Plot respon arus terhadap variasi konsentrasi As^{3+} (0 – 25 ppm) dalam HCl 0,1 M dengan kehadiran ion Au^{3+} , potensial deposisi = -500 mV, scan rate = 100 mV/s dan waktu deposisi = 180 s



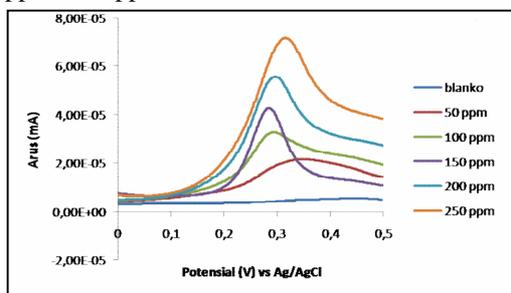
Gambar 4 Plot respon arus terhadap berbagai variasi konsentrasi As^{5+} (50 – 250 ppm) dalam HCl 0,1 M dengan kehadiran ion Au^{3+} , potensial deposisi = -1500 mV, waktu deposisi = 60 s dan scan rate = 200 mV/s

3.2 Penentuan kurva kalibrasi linier untuk As^{5+}

Penentuan kurva kalibrasi linier dilakukan terhadap enam konsentrasi As^{5+} , yaitu 0, 50, 100, 150, 200, 250 ppm pengukuran dilakukan pada kisaran potensial -1000 mV sampai 1000 mV (vs Ag/AgCl) dengan potensial deposisi -1500 mV dan scan rate 200 mV/s, dan waktu deposisi 60 s (Yamada, 2007). Pada deposisi As^{5+} dibutuhkan potensial deposisi yang lebih tinggi untuk memenuhi energi aktivasi reduksi As^{5+} . Gambar 4.5 menunjukkan stripping voltamogram hasil pengukuran variasi konsentrasi pada GC

Pada gambar 3 terlihat bahwa arus meningkat seiring bertambahnya konsentrasi As^{5+} . Hal ini disebabkan bertambahnya konsentrasi As^{5+} maka akan semakin banyak jumlah As^{5+} didalam larutan yang dapat direduksi menjadi As^0 pada permukaan elektroda saat proses deposisi dan kompleks Au-As yang terbentuk akan semakin banyak. Dengan demikian semakin banyak pula As^0 yang akan dioksidasi kembali menjadi As^{3+} saat proses stripping dan arus pun akan meningkat.

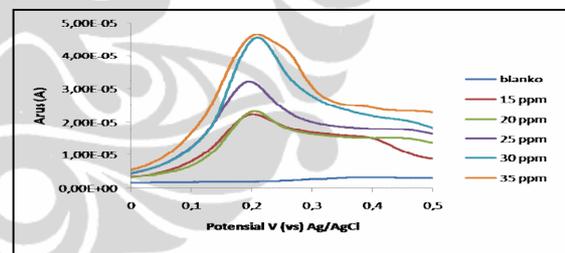
Kelinieran respon arus terhadap konsentrasi As^{5+} linier terjaga pada rentang 50 ppm- 250 ppm.



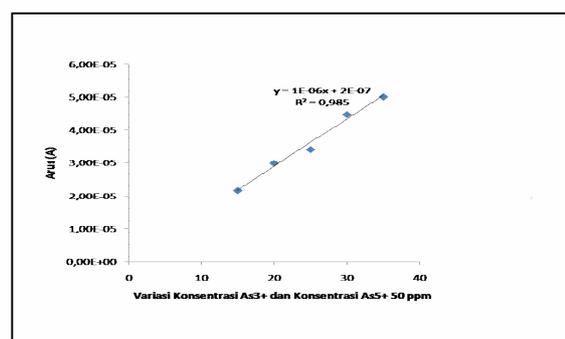
Gambar 3. Stripping voltamogram GC dalam berbagai variasi konsentrasi As^{5+} (50 – 250 ppm) dalam HCl 0,1 M dengan kehadiran ion Au^{3+} , potensial deposisi = -1500 mV, scan rate = 200 mV/s dan waktu deposisi = 60 s

3.3 ASV untuk campuran As^{3+} dan As^{5+}

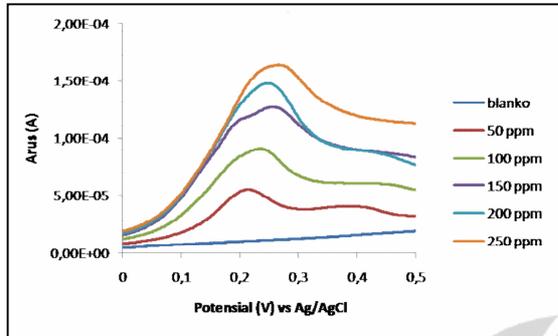
Kondisi pengukuran As^{3+} dan As^{5+} berbeda, karena itu perlu dicari kondisi optimum untuk mendeteksi As^{3+} dan As^{5+} dalam campuran. Kondisi 1 adalah kondisi optimum untuk As^{3+} , sedangkan kondisi 2 adalah kondisi optimum untuk As^{5+} . Hasil optimasi untuk kondisi I, potensial deposisi = -500mV, waktu deposisi = 180 s dan scan rate = 100 mV/s, sedangkan untuk kondisi II, potensial deposisi = -1500 mV, waktu deposisi 60 s dan scan rate = 200 mV/s. Dengan menggunakan dua kondisi ini dapat ditentukan berapa konsentrasi As^{5+} yang ada dalam campuran As^{3+} dan As^{5+}



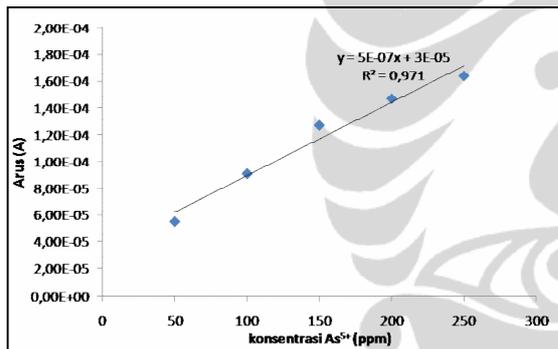
Gambar 5 Stripping voltamogram GC dalam campuran As^{5+} 50 ppm dan As^{3+} (15 ppm-35 ppm) dengan kondisi optimum untuk As^{3+} , potensial deposisi = -500 mV, scan rate 100 mV/s, dan waktu deposisi 180 s



Gambar 6 Plot respon arus dalam campuran As^{5+} 50 ppm dan As^{3+} (15 ppm-35 ppm) dengan kondisi optimum untuk As^{3+} , potensial deposisi = -500 mV, scan rate 100 mV/s, dan waktu deposisi 180 s



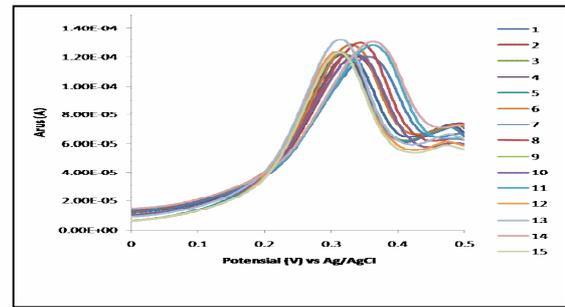
Gambar 7 *Stripping* voltamogram GC dalam campuran As^{3+} 15 ppm dengan As^{5+} (50-250 ppm) dengan kondisi optimum As^{5+} , potensial deposisi -1500 mV, scan rate = 200 mV/s, dan waktu deposisi = 60 s



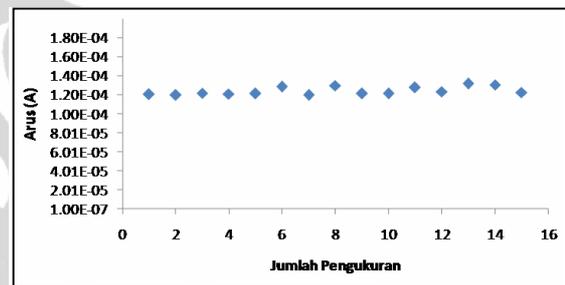
Gambar 8 Plot respon arus dalam campuran As^{3+} 15 ppm dengan As^{5+} (50-250 ppm) dengan kondisi optimum untuk As^{5+} , potensial deposisi -1500 mV, scan rate = 200 mV/s, dan waktu deposisi = 60 s

3.4 Penentuan kedaput ulangan

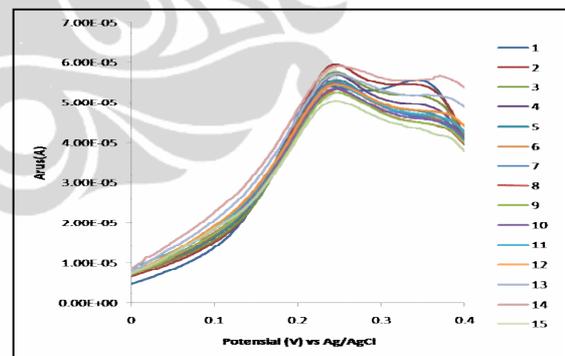
Stripping voltamogram hasil pengukuran dan plot respon arus terhadap jumlah pengukuran campuran As^{3+} 15 ppm dengan As^{5+} konsentrasi 50 ppm pada elektroda GC dapat dilihat pada gambar 9 dan gambar10 untuk kondisi 2 , gambar 11 dan 12 untuk kondisi 1. Dari hasil pengukuran didapatkan nilai standar deviasi relatif (RSD) sebesar 3,95 % untuk kondisi yang pertama dan 3,54 % untuk kondisi yang ke dua. Semakin kecil nilai RSD yang diperoleh maka akan semakin baik presisinya



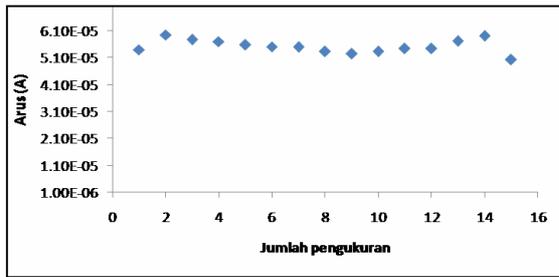
Gambar 9 *Stripping* Voltamogram kedaputulangan pada campuran larutan As^{3+} 15 ppm dengan As^{5+} 50 ppm , waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1500 mV, dan scan rate 200 mV/ s



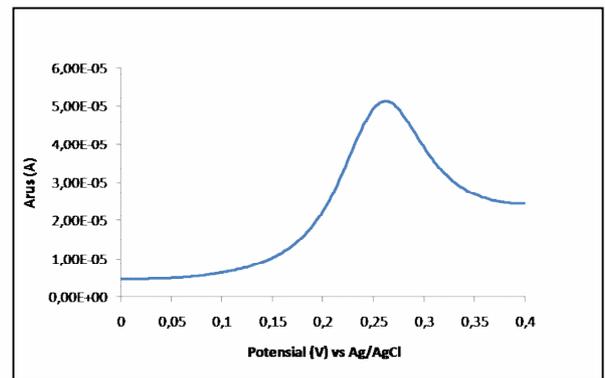
Gambar10 Respon kuat arus kedaputulangan pada campuran larutan As^{3+} 15 ppm dan As^{5+} 50 ppm dengan kondisi optimum untuk As^{3+} , waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1500 mV, dan scan rate 200 mV/ s



Gambar11 *Stripping* Voltamogram kedaputulangan pada campuran larutan As^{3+} 15 ppm dan As^{5+} 50 ppm dengan kondisi optimum untuk As^{3+} , waktu deposisi 180 detik, potensial deposisi -500 mV, dan scan rate 100 mV/ s



Gambar 12 Respon kuat arus kedapatulangan pada campuran larutan As^{3+} 15 ppm dengan As^{5+} 50 ppm, kondisi optimum untuk As^{5+} , waktu deposisi 60 detik, potensial deposisi -1500 mV, dan scan rate 200 mV/ s

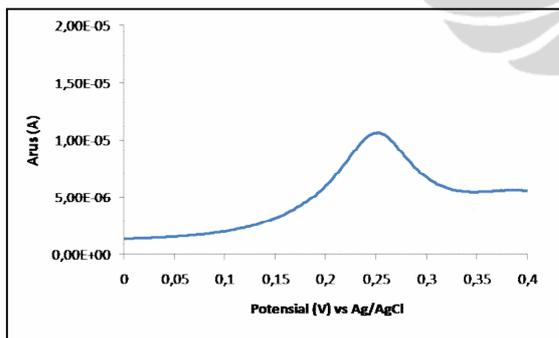


Gambar 14 Anodic stripping voltamogram pengukuran sampel air minum dalam kemasan pada elektroda *glassy carbon* kondisi II (potensial deposisi = -1500 mV, waktu deposisi = 60 s, dan scan rate = 200 mV/s)

3.5 Aplikasi untuk Analisis kandungan Ion As^{3+} dan As^{5+} dalam Sampel air

Tahap aplikasi ini dilakukan terhadap sampel air dalam kemasan, sampel air yang akan diukur kandungan logamnya disiapkan dengan cara menambahkan konsentrasi ion As^{3+} dan As^{5+} dalam sampel masing-masing 10 ppm dan 35 ppm, ke dalam campuran ditambahkan Au^{3+} 0,1 mM dan menggunakan elektrolit yang sama HCl 0,1 M. Kondisi pengukuran yang pertama (selektif untuk As^{3+}) pada potensial -500 mV, waktu deposisi = 180 detik dan scan rate = 100 mV/s dilanjutkan dengan kondisi pengukuran ke dua (selektif untuk As^{3+} dan As^{5+}) pada potensial deposisi = -1500 mV, waktu deposisi = 60 s, scan rate = 200 mV/s.

Gambar 13 dan Gambar 14 menunjukkan voltamogram sampel air yang diukur dengan kondisi I dan kondisi II



Gambar 13 Anodic stripping voltamogram pengukuran sampel air minum dalam kemasan pada elektroda *glassy carbon* kondisi I (potensial deposisi = -500 mV, waktu deposisi = 180 s, dan scan rate = 100 mV/s)

Dari Gambar 13 dan Gambar 14 terlihat puncak arus yang terukur pada kondisi II lebih tinggi dari kondisi I dimana untuk kondisi I arus puncak yang dihasilkan = $4,05 \times 10^{-5}$ A dan kondisi II = $5,04 \times 10^{-5}$ A. Dari selisih puncak arus kondisi I dan II dapat ditentukan konsentrasi As^{5+}

4. Kesimpulan

Larutan emas dapat digunakan sebagai katalis untuk deteksi elektrokimia As^{3+} dan As^{5+} pada elektroda *glassy carbon*. Deteksi ion As^{3+} dapat dilakukan pada kondisi potensial deposisi = -500 mV, waktu deposisi = 180 s, dan scan rate = 100 mV/s (kondisi I). Deteksi ion As^{5+} dapat dilakukan pada kondisi potensial deposisi = -1500 mV, waktu deposisi = 60 s dan scan rate = 200 mV/s (kondisi II). Campuran ion As^{3+} dan As^{5+} dapat ditentukan dengan mengaplikasikan kondisi I dan kondisi II, dengan kondisi I selektid untuk As^{3+} dan kondisi II untuk campuran As^{3+} dan As^{5+} . Kedapatulangan yang baik ditunjukkan dengan RSD untuk ion-ion As^{3+} dan As^{5+} masing-masing adalah 3,95 % dan 3,54 % . Batas deteksi yang diperoleh untuk ion As^{3+} dan As^{5+} masing-masing sebesar 3,56 ppm dan 31,05 ppm Uji aplikasi dilakukan dengan melakukan uji sampel air minum dalam kemasan yang ke dalamnya ditambahkan ion-ion As^{3+} dan As^{5+} . Hasil yang diperoleh dengan metode ini mempunyai persen kesalahan 4,3 % untuk As^{3+} dan 11,14 % untuk As^{5+}

Daftar Pustaka

- Al-Nakib., et.al. *Arsenic Detection by Nanogold/Conducting-Polymer-Modified Glassy Carbon Electrodes*. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007, 104, 1306-1311.
- Arsenic Toxicity. <http://www.relife.com/IDetoxamin/arsenic/toxicity.htm>, 20 November 2010.
- Aurelia, Inezia. (2005). *Studi modifikasi glassy carbon dengan teknik elektrodeposisi iridium oksida untuk aplikasi sebagai elektroda sensor arsen (III)*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia. FMIPA UI.
- Bott, Andrian W. *Practical problems in voltammetry 3: Reference electrodes for voltammetry*.(n.d). <http://www.currentseparations.com/issues/14-2/cs14-2d.pdf>
- Chandra Paul, Samir.,et al. *Voltammetric Study of Arsenic (III) and Arsenic (V) in Ground Water of Hajigonj and Kalkini in Bangladesh*. *Pak. J. Anal. Environ. Chem*. Vol. 9, No. 1 (2008) 49 – 55
- Daisuke, Yamada., et al. *Anodic Stripping Voltammetry of Inorganic Species of As³⁺ and As⁵⁺ at Gold-Modified Boron-Doped Diamond Electrodes*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*.2008, 615, 145-153.
- Ehsan, Majid., et.al. *Electrochemical Determination of Arsenite Using a Gold Nanoparticle Modified Glassy Carbon Electrode and Flow Analysis*. *Anal. Chem*. 2006, 78, 762-769.
- Feeney,Rosemary and P.Kounaves,Samuel. *Voltammetric measurement of arsenic in natural waters*. *Talanta* 58 (2002) 23–31
- Gold*. (n.d). 15 November 2010. www.webexhibits.org/causesofcolor/9.html
- Harvey, D. (2000). *Modern analytical chemistry*, Int. edition. McGraw-Hill. United State. Page 508 - 509.
- Koponica, M and L. Novotny. *Determination of Traces of Arsenic (III) by Anodic Stripping Voltammetry in Solutions, Natural Water and Biological Material*. *Analytical Chimica Acta*. 1998, 368, 211-218.
- Properties of gold*. (n.d). 20 November 2010 [http://www.gold.org/?phpsessid=433fcc66c588300963b770885f617336/discover/scienseandindustry/properties of gold](http://www.gold.org/?phpsessid=433fcc66c588300963b770885f617336/discover/scienseandindustry/properties%20of%20gold).
- Structure of glassy carbon*. (n.d). 20 November 2010. <http://www.sciencedaily.com/releases/2007/09/070924172959.htm>
- Transformasi dan Persebaran Senyawa Arsen di Laut. <http://www.tlitb.org/artikel.php?id=8&jenis=2>, 19 November 2010 pk.9:36. 42
- Tri A., Maria. (2006). *Modifikasi glassy carbon dan grafit dengan teknik elektrodeposisi iridium oksida untuk aplikasi sebagai elektroda sensor merkuri*. Karya Utama Sarjana Kimia. Departemen Kimia. FMIPA-UI.
- Wibowo, Rahmat. 2007. *KSK Analisa II : Analisis Elektrokimia*. Departemen Kimia. FMIPA UI
- Wijaya, Lany. (2008). *Modifikasi elektroda karbon dengan nanopartikel emas dan aplikasinya sebagai sensor arsen*. Departemen Kimia. FMIPA-UI.
- Xiu-Ping Yan, Xue-Bo Yin, Xi-Wen He, and Yan Jiang, “Flow Injection on-line Sorption Preconcentration Coupled with Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry for Determination of (Ultra)trace Amounts of Arsenic (III) and Arsenic (V) in Natural Water Samples”, *Anal. Chem*. 2002, **74**, 2162
- Xuan, Dai., et.al. *Anodic Stripping Voltammetry of Arsenic (III) Using Gold Nanoparticle-Modified Electrode*. *Anal. Chem*. 2004, 76,5924-5929.
- Yang, Song and Greg M.Swain. *Total Inorganic Arsenic Detection in Real Water Sample Using Anodic Stripping Voltammetry and a Gold-Coated Diamond Thin-Film Electrode*. *Analytica Chimica Acta*. 2007, 593, 7-12.
- Yi He, Yan Zheng, Mala Ramnaraine, David C. Locke, *Differential pulse cathodic stripping voltammetric speciation of trace level inorganic arsenic compounds in natural water samples*. *Analytica Chimica Acta* 511 (2004) 55–61