



Teknik *Differential Pulse Voltammetry* menggunakan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Fe₂O₃ untuk Penentuan Kadar Fe(III) dalam Air Laut di Pelabuhan Benoa Bali

Irdhawati Irdhawati*, Ni Putu Antari Dewi, Ida Ayu Gede Widihati

Program Studi Kimia, FMIPA, Universitas Udayana, Kampus Bukit Jimbaran Bali 80361 Telp. (0361) 703137

*Corresponding author: irdhawati@unud.ac.id

DOI: 10.20961/alchemy.17.1.41568.54-62

Received 11 May 2020, Accepted 16 October 2020, Published 08 March 2021

Kata kunci:

differential pulse voltammetry;
elektroda pasta karbon;
Fe(III);
Pelabuhan Benoa;
validasi.

ABSTRAK. Pelabuhan Benoa merupakan salah satu pelabuhan di Provinsi Bali tempat berlabuhnya kapal/perahu nelayan, kapal penumpang, dan kapal untuk pariwisata. Aktivitas masyarakat di sekitar pelabuhan dapat menjadi sumber pencemar logam berat. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui hasil optimasi dan validasi elektroda pasta karbon tanpa modifikasi (EPK) dan EPK termodifikasi Fe₂O₃ (EPK Fe₂O₃) dengan teknik *Differential Pulse Voltammetry* (DPV) untuk pengukuran Fe(III) dalam sampel air laut di Pelabuhan Benoa. Parameter yang dioptimasi yaitu laju pindai dan komposisi Fe₂O₃ dalam pasta karbon. Selanjutnya dilakukan validasi pengukuran, meliputi rentang konsentrasi linier, limit deteksi, limit kuantisasi, keberulangan, dan persen perolehan kembali. Hasil yang diperoleh yaitu laju pindai optimum 15 mV/s menggunakan EPK, menjadi lebih cepat yaitu 20 mV/s menggunakan EPK Fe₂O₃. Komposisi *modifier* terbaik dalam pasta karbon sebesar 0,5%. Rentang konsentrasi linier pengukuran menggunakan EPK yaitu 5 ~ 100 µg/L menjadi 5 ~ 2000 µg/L pada EPK Fe₂O₃. Limit deteksi dan limit kuantisasi menggunakan EPK Fe₂O₃ masing-masing 0,5490 µg/L dan 0,5497 µg/L, lebih rendah daripada menggunakan EPK yaitu 1,0667 µg/L dan 1,0688 µg/L. Keberulangan pengukuran menghasilkan rasio Horwitz yang lebih kecil dari dua. Nilai persen perolehan kembali pengukuran larutan standar dengan matriks larutan sampel yang diambil pada tiga lokasi yang berbeda, yaitu pada Dermaga Barat 97,51±9,92%; Dermaga Selatan 101,18±10,60%; dan Dermaga Timur 95,50±1,23%. Hasil pengukuran Fe(III) dalam sampel diperoleh 129,98±13,65 µg/L; 114,85±13,75 µg/L; dan 127,77±4,01 µg/L, masing-masing pada Dermaga Barat, Selatan, dan Timur.

Keywords:

differential pulse voltammetry;
carbon paste electrode;
Fe(III);
Benoa Harbor;
validation.

ABSTRACT. *Differential Pulse Voltammetry Technique using Fe₂O₃ Modified Carbon Paste Electrode for Determination of Fe(III) Levels in Seawater at Benoa Harbor Bali.* Benoa Port is one of the ports in the Province of Bali where fishing boats, passenger ships, and ships for tourism are anchored. Activities around the port can be a source of heavy metal pollutants. This study aims to optimize and validates carbon paste electrodes without modification (EPK) and modified by Fe₂O₃ (EPK Fe₂O₃) using differential pulse voltammetry (DPV) techniques for Fe (III) measurements in seawater at Benoa Harbor. The optimized parameters were scan rate and the Fe₂O₃ composition in carbon paste. Meanwhile, the validation was performed, including the range of linear concentration, detection limit, quantitation limit, repeatability, and percent of the recovery. The research found that the optimum scan rate was 15 mV/s using EPK, become faster to 20 mV/s using EPK Fe₂O₃. The optimum modifier composition in carbon paste was 0.5%. The linear concentration range of measurement using EPK was 5 ~ 100 µg/L to 5 ~ 2000 µg/L at EPK Fe₂O₃. The detection limit and the quantitation limit using EPK Fe₂O₃ were 0.5490 µg/L and 0.5497 µg/L, respectively. Those are lower than the detection limit quantitation by EPK i.e., 1.0667 µg/L and 1.0688 µg/L, respectively. Repeated measurements produce a Horwitz ratio which is less than two. The percent of recovery value of the measurement of the standard solution with the sample solution matrix taken from the three different locations are 97.51±9.92% for the West Pier region; 101.18±10.60% for the South Pier region; and 95.50±1.23% for the East Pier region. The Fe(III) measurements to the different samples from the West Pier, South Pier, and East Pier regions were 129.98±13.65 µg/L; 114.85±13.75 µg/L; and 127.77±4.01 µg/L, respectively.

PENDAHULUAN

Laut merupakan tempat bermuaranya sungai-sungai yang mengangkut berbagai macam zat, dapat berupa zat hara yang bermanfaat dan tidak bermanfaat yang dapat mengakibatkan penurunan kualitas air (Manahan, 1994). Penurunan kualitas air diakibatkan oleh adanya zat pencemar, baik berupa komponen-komponen organik maupun anorganik (Fardiaz, 1992). Pelabuhan Benoa adalah salah satu pelabuhan yang terdapat di Provinsi Bali dengan

banyak aktivitas seperti tempat wisata, tempat bersandar kapal-kapal penumpang, dan berbagai aktivitas nelayan. Banyaknya aktivitas di Pelabuhan Benoa dapat menjadi sumber masuknya pencemar logam berat, misalnya logam Fe dalam air laut yang bersumber dari perkaratan kapal-kapal laut dan tiang-tiang pancang pelabuhan yang mudah berkarat (Connell *and* Miller, 1995).

Ion Fe(III) merupakan mikronutrien penting dalam tubuh. Tubuh manusia rata-rata mengandung zat besi sekitar 3,5 sampai 4,5 gram yang sebagian besar terdapat dalam sel dan terikat dalam hemoglobin sel darah merah (60%) atau disimpan dalam hati dan limpa (25%). Meskipun besi merupakan salah satu unsur yang melimpah di bumi, tetapi besi yang berada dalam lingkungan kaya oksigen sering ditemukan dalam bentuk teroksidasi Fe(III) sehingga kelarutan dan bioavailabilitasnya rendah. Kelebihan zat besi dapat menyebabkan produksi spesies oksigen reaktif, yaitu radikal bebas yang berasal dari molekul oksigen (Ghafourian *et al.*, 2020). Oleh karena itu, perlu dilakukan penentuan kadar Fe(III) dalam lingkungan.

Beberapa teknik yang telah digunakan untuk menentukan kadar Fe(III) antara lain ICP-MS/MS (Ari *et al.*, 2020), injeksi alir-kemiluminisens (Ussher *et al.*, 2009), elektroda selektif ion (Maric *et al.*, 2014) dan voltametri (Hermawan, 2015; Sanvito *and* Monticelli, 2020). Berdasarkan beberapa teknik tersebut, voltametri mempunyai keunggulan yaitu peralatan sederhana, preparasi sampel tidak rumit, limit deteksi yang sangat rendah, serta dapat digunakan untuk analisis secara simultan. Salah satu teknik dalam voltametri yang dapat dipilih untuk analisis kuantitatif adalah *Differential Pulse Voltammetry* (DPV).

Teknik voltametri melibatkan reaksi pada elektroda kerja seperti elektroda pasta karbon. Karakteristik kinerja elektroda dapat ditingkatkan dengan modifikasi elektroda pada campuran pasta karbon (*bulk modified*) atau modifikasi pada permukaan elektroda kerja (*surface modified*). Modifikasi elektroda mempunyai berbagai keunggulan dibandingkan tanpa modifikasi. *Modifier* dalam elektroda dapat berfungsi sebagai katalisator oksidasi atau reduksi senyawa, yang menghasilkan arus lebih tinggi dari elektroda yang tidak dimodifikasi. Selain itu elektroda yang dimodifikasi juga meningkatkan sensitivitas dan meningkatkan selektivitas dalam analisis voltametri (Gupta *et al.*, 2010; Wang, 2001; Harvey, 2000; Scholz, 2010).

Salah satu *modifier* oksida logam pada elektroda pasta karbon yang telah diteliti adalah besi(III) oksida (Fe_2O_3). Fe_2O_3 sebagai *modifier* memiliki beberapa keunggulan antara lain mudah diperoleh, dapat membentuk oksida logam berukuran nano dan dipadukan dengan karbon nanopartikel. Selain itu modifikasi dengan Fe_2O_3 dapat dilakukan dalam skala laboratorium dengan metode yang sederhana (Adekunle *et al.*, 2010). Penggunaan Fe_2O_3 sebagai *modifier* dalam elektroda pasta karbon telah dilakukan oleh Sawitra (Sawitra, 2014) untuk penentuan asam askorbat, serta oleh Alizadeh dan Zargr untuk penentuan iodin (Alizadeh *and* Zargr, 2020).

Optimasi dan validasi kinerja elektroda perlu dioptimasi untuk menguji kinerja elektroda. Parameter yang dioptimasi dalam teknik DPV yaitu laju pindai dan komposisi *modifier*. Pada kondisi optimum, elektroda kerja divalidasi dengan cara menentukan rentang konsentrasi yang menghasilkan respon yang linier terhadap kenaikan konsentrasi, limit deteksi dan limit kuantisasi pengukuran, keberulangan elektroda kerja, serta persen perolehan kembali (Miller *and* Miller, 2010).

METODE PENELITIAN

Bahan-bahan yang digunakan yaitu $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 , HCl , $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, KCl , dari Merck dengan kualitas pro analisis; serbuk grafit, parafin cair, dan *aluminium slurry* 0,05 μm (Wako), Fe_2O_3 hasil reaksi $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan NaOH , sampel air laut yang diambil di Pelabuhan Benoa dan *double distilled water* (Wida). Fe_2O_3 dibuat dengan mereaksikan 1 mol $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan 3 mol NaOH , diaduk selama 1 jam dan disentrifugasi, kemudian disaring dengan kertas saring Whatman 41. Selanjutnya, endapan dikeringkan dalam oven pada suhu 120 °C selama 24 jam. Peralatan yang digunakan antara lain: potentiostat Ingsens 1030, multimeter digital, tabung teflon dan kawat Cu diameter 1 mm (Nilaco) sebagai elektroda kerja pasta karbon, kawat Ag diameter 0,5 mm (Nilaco) dan tabung kaca dengan membran berpori G3 sebagai elektroda pembanding, elektroda lawan kawat platina diameter 0,5 mm (Nilaco), mortar agate, kertas perkamen, adaptor DC, neraca analitik, pengaduk magnetik, pipet mikro, dan peralatan gelas yang umum digunakan di laboratorium.

Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Pembanding

Kawat Ag sepanjang ± 8 cm dielektrolisis dalam larutan KCl 0,1 M selama 4 – 5 menit dengan tegangan 3 V, sampai terbentuk lapisan AgCl pada permukaan kawat Ag. Selanjutnya kawat Ag/AgCl tersebut dikarakterisasi dengan metode potensiometri menggunakan multimeter digital, dengan kawat Ag/AgCl sebagai anoda dan Pt koil sebagai katoda. Larutan uji yang digunakan adalah campuran larutan $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dan

ditambahkan larutan KCl untuk mempertahankan kekuatan ion. Hasil pengukuran berupa potensial larutan dibuat plot dengan $-\log$ aktivitas $[K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O/K_3Fe(CN)_6]$. Elektroda pembanding dapat digunakan jika *slope*/kemiringan garis yang diperoleh mendekati 59 mV/mM, yang merupakan faktor *Nernst* untuk reaksi redoks yang melibatkan satu elektron.

Optimasi Komposisi Fe₂O₃ dan Laju Pindai

Kawat Cu dan tabung teflon masing-masing dipotong sepanjang 8 cm dan 7 cm. Kawat Cu dimasukkan ke dalam tabung teflon. Pada bagian bawah tabung dikosongkan sekitar 5 mm untuk tempat pasta karbon. Elektroda pasta karbon (EPK) dibuat dengan mencampur 100 mg grafit dan 45 μ L parafin cair, sedangkan elektroda pasta karbon termodifikasi Fe₂O₃ (EPK-Fe₂O₃), dibuat dengan mencampur Fe₂O₃ dengan komposisi 0,1; 0,2; 0,4; 0,5; 0,6; 0,7; 0,8; dan 1,0% (b/b) dari berat grafit, dan 45 μ L parafin cair, digerus dalam mortar agate sampai homogen membentuk pasta. Pasta karbon dimasukkan ke dalam badan elektroda, permukaan digosok di atas kertas perkamen sampai rata, halus, dan mengkilap. Larutan uji yang digunakan adalah Fe(III) 500 μ g/L. Untuk setiap komposisi *modifier*, pengukuran diulangi sebanyak tiga kali. Arus puncak yang diperoleh dari setiap voltammogram dibuat plot dengan komposisi *modifier*. Komposisi *modifier* optimum diketahui dari arus puncak tertinggi. Pengukuran dilakukan dengan metode *Differential Pulse Voltammetry* (DPV) menggunakan elektroda Ag/AgCl sebagai pembanding, dan kawat Pt koil sebagai elektroda lawan. Optimasi laju pindai dilakukan dengan mengukur arus puncak larutan Fe(III) 500 μ g/L dengan laju pindai yang bervariasi yaitu 5, 10, 15, 20, 25, dan 30 mV/s. Elektroda kerja yang digunakan adalah EPK dan EPK-Fe₂O₃ komposisi optimum. Laju pindai optimum yaitu laju pindai yang menghasilkan arus puncak paling tinggi.

Validasi Elektroda Pasta Karbon

Rentang Konsentrasi Linier

Untuk menentukan rentang konsentrasi linier, dibuat larutan Fe(III) dengan rentang konsentrasi 5 sampai 2000 μ g/L. Arus puncak diukur menggunakan EPK dan EPK-Fe₂O₃ dengan tiga kali pengulangan. Selanjutnya dibuat plot antara konsentrasi larutan dan arus puncak masing-masing voltammogram, kemudian ditentukan persamaan garis regresi linier $y = a + bx$, dengan y = arus puncak, a = intersep, b = *slope*/kemiringan garis, x = konsentrasi larutan, dan koefisien korelasi (R^2). Rentang konsentrasi linier adalah rentang konsentrasi dengan nilai koefisien korelasi yang mendekati nilai satu.

Limit Deteksi dan Limit Kuantisasi

Limit deteksi (LoD) dan limit kuantisasi pengukuran (LoQ) dihitung menggunakan persamaan (1 – 4) (Miller and Miller, 2010).

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum(y-\hat{y})^2}{n-2}} \quad (1)$$

$$S_B = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum(x-\bar{x})^2}} \quad (2)$$

$$LoD = Y_b + 3S_B \quad (3)$$

$$LoQ = Y_b + 10S_B \quad (4)$$

Keterangan:

$S_{y/x}$ = standar deviasi respon analit dari persamaan garis regresi;

\hat{y} = nilai y yang diperoleh dengan memasukkan nilai konsentrasi larutan sebagai nilai x di persamaan garis;

S_B = standar deviasi *slope*;

Y_b = intersep; dan

n = jumlah data.

Keberulangan Pengukuran

Uji keberulangan dilakukan menggunakan EPK dan EPK Fe₂O₃ dengan larutan uji Fe(III) 50 μ g/L. Pengukuran diulang sebanyak 10 kali. Selanjutnya dihitung standar deviasi (SD), relative standar deviasi (RSD), dan koefisien variansi (CV). Nilai CV dibandingkan dengan prediksi CV Horwitz, sehingga diperoleh nilai *Horwitz Ratio* (HorRat). Persamaan yang digunakan yaitu persamaan (5 – 9).

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{(n-1)}} \quad (5)$$

$$RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \quad (6)$$

$$CV = RSD \times 100\% \quad (7)$$

$$CV \text{ Horwitz} = 2^{1-(0,5 \log C)} \quad (8)$$

$$\text{HorRat} = \frac{CV}{CV_{\text{Horwitz}}} \quad (9)$$

Keterangan:

x = arus puncak pengukuran;

\bar{x} = arus puncak rata-rata pengukuran;

n = jumlah pengukuran;

C = konsentrasi larutan standar.

Keberulangan dikatakan baik jika nilai HorRat lebih kecil dari dua (Horwitz *and* Albert, 2006).

Persen Perolehan Kembali

Nilai persen perolehan kembali ditentukan dengan mengukur larutan standar Fe(III) 100 µg/L. Persen perolehan kembali ditentukan dengan membandingkan konsentrasi larutan standar dalam sampel dengan konsentrasi larutan standar hasil perhitungan. Persamaan yang digunakan yaitu persamaan (10). Nilai persen perolehan kembali yang dapat diterima yaitu antara 80% – 110% (AOAC, 2016).

$$\text{Persen perolehan kembali} = \frac{[\text{standar+sampel}]_{\text{ukur}} [\text{sampel}]}{[\text{standar}]_{\text{hitung}}} \times 100\% \quad (10)$$

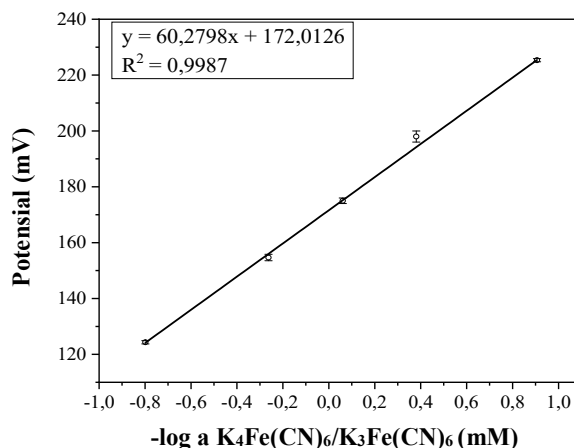
Analisis Sampel Air Laut

Sampel air laut diambil dari kawasan Pelabuhan Benoa di 3 lokasi yang berbeda yaitu Dermaga Timur, Dermaga Selatan dan Dermaga Barat. Tiap lokasi terdiri atas tiga titik *sampling*. Sampel ditampung dalam botol plastik dan ditambahkan dengan 3 tetes HCl 1 M. Sampel air laut tersebut disimpan di dalam lemari es sebelum analisis. Pengukuran konsentrasi Fe(III) dalam sampel dilakukan dengan menggunakan EPK Fe₂O₃ komposisi terbaik pada kondisi optimum dengan metode standar adisi. Sebanyak 2 mL sampel dimasukkan ke dalam labu ukur 10 mL, kemudian ditambahkan larutan standar Fe(III) 500 µg/L sebanyak 0; 1; 2; 3; 4; dan 5 mL, dan diencerkan dengan HCl 0,1 M sampai tanda batas. Hasil pengukuran arus puncak (y) dibuat plot dengan konsentrasi larutan standar yang ditambahkan (x), sehingga diperoleh persamaan garis regresi linier $y = a + bx$. Konsentrasi sampel diketahui dengan membuat garis ekstrapolasi ke sumbu x ($y = 0$), dan persamaan menjadi $0 = a + bx$. Nilai a (intersep) dan b (*slope/kemiringan*) yang merupakan tetapan, sehingga nilai x dapat dihitung.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan dan Karakterisasi Elektroda Pembanding

Elektroda pembanding Ag/AgCl dibuat dengan proses elektrolisis. Saat diberikan potensial, pada kawat Ag terjadi reaksi oksidasi menjadi ion Ag⁺ yang kemudian bereaksi dengan ion Cl⁻ yang ada dalam larutan, sehingga terbentuk lapisan AgCl berwarna abu-abu pada kawat Ag. Kawat Ag/AgCl dikarakterisasi dengan metode potensiometri. Hasil pengukuran potensial terdapat pada Gambar 1.

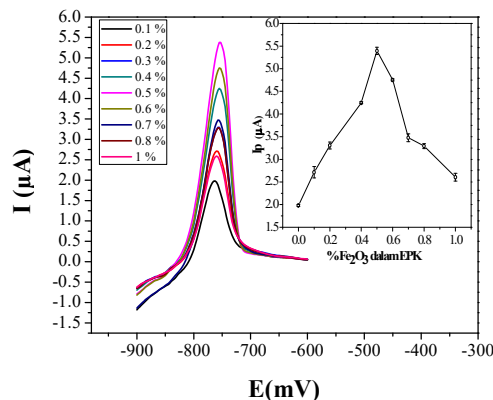


Gambar 1. Plot antara $-\log$ aktivitas ion dengan potensial hasil pengukuran.

Plot antara $-\log$ aktivitas ion dari potensial dalam Gambar 1 menghasilkan persamaan garis $y = 60,28x + 172,01$ dan $R^2 = 0,9987$. Nilai *slope* (b) yang diperoleh adalah 60,28 yang mendekati nilai faktor *Nernst* yaitu 59,2 untuk reaksi redoks yang melibatkan satu elektron (Wang, 2001). Nilai koefisien korelasi (R^2) sebesar 0,9987 yang mendekati satu menunjukkan respon linier perubahan potensial elektroda Ag/AgCl terhadap perubahan konsentrasi larutan uji. Berdasarkan nilai faktor *Nernst* dan linieritas tersebut menunjukkan bahwa elektroda pembanding Ag/AgCl yang telah dibuat dapat digunakan untuk pengukuran selanjutnya.

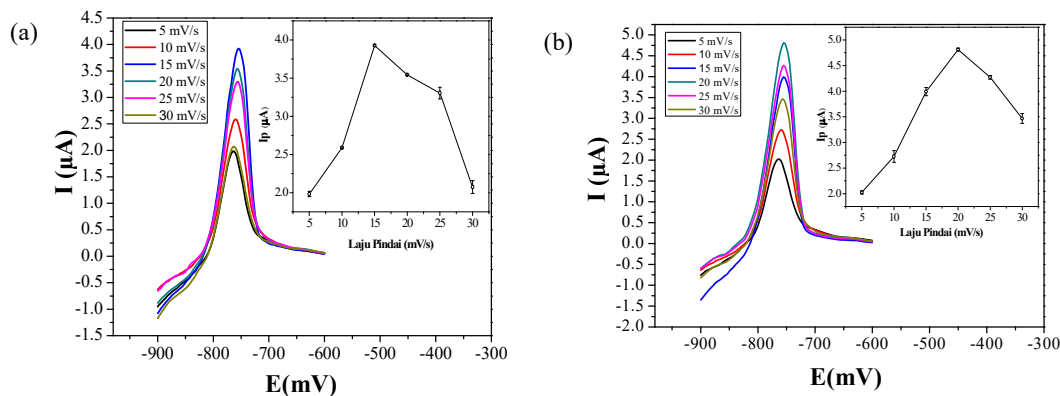
Optimasi Komposisi Fe_2O_3 dan Laju Pindai

Komposisi grafit, parafin, dan *modifier* sangat mempengaruhi respon elektroda. Penentuan komposisi *modifier* dalam pasta karbon dilakukan untuk mengetahui komposisi pasta karbon yang menghasilkan respon arus puncak optimum. Hasil optimasi komposisi Fe_2O_3 terdapat dalam Gambar 2.



Gambar 2. Voltammogram pengukuran larutan Fe(III) dengan teknik DPV, dan plot antara komposisi Fe_2O_3 dan arus puncak yang dihasilkan.

Pada Gambar 2 terlihat bahwa EPK tanpa Fe_2O_3 memberikan arus puncak yang paling rendah dibandingkan dengan EPK Fe_2O_3 . Semakin besar komposisi Fe_2O_3 dalam EPK, semakin tinggi arus puncak yang dihasilkan, sampai pada komposisi Fe_2O_3 yang optimum yaitu 0,5%. Selanjutnya, arus puncak semakin turun dengan meningkatnya komposisi Fe_2O_3 . Fe_2O_3 (hematit) yang digunakan sebagai *modifier* dalam EPK menjadi mediator transfer elektron di permukaan elektroda pasta karbon, ketika diberikan potensial. Ini berarti Fe_2O_3 dapat menjadi katalis dalam oksidasi logam. Hematit merupakan senyawa oksidasi besi yang sering digunakan sebagai katalis dalam reaksi redoks misalnya oksidasi CO dan pirolisis oksidatif biomassa (Mohapatra and Anand, 2010). Arus difusi terjadi di permukaan elektroda pada area lapisan difusi. Ketika diberikan potensial pada elektroda kerja, ion Fe(III) akan mendekat ke permukaan elektroda dan tereduksi menjadi Fe(II). Dengan adanya Fe_2O_3 dalam pasta karbon yang bersifat konduktif, maka laju transfer elektron menjadi lebih cepat, sehingga arus difusi juga menjadi lebih besar. Laju pindai optimum ditentukan menggunakan elektroda kerja EPK dan EPK Fe_2O_3 0,5%. Hasil pengukuran yang diperoleh terdapat pada Gambar 3.



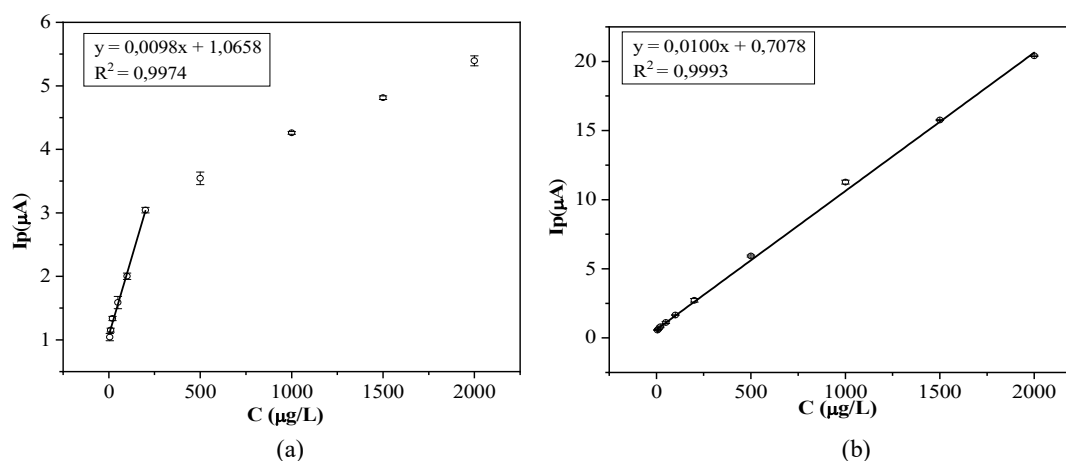
Gambar 3. Voltammogram dan plot antara laju pindai dengan arus puncak pengukuran menggunakan (a) EPK dan (b) EPK Fe_2O_3 .

Berdasarkan Gambar 3, laju pindai optimum EPK tanpa *modifier* diketahui sebesar 15 mV/s sedangkan EPK Fe₂O₃ adalah 20 mV/s. Terjadi peningkatan laju pindai dengan adanya penambahan Fe₂O₃. Hal ini disebabkan karena *modifier* dalam pasta karbon dapat membantu proses transfer elektron sehingga laju reaksi redoks menjadi lebih cepat pada lapisan difusi di permukaan elektroda. Pada laju pindai yang lebih besar, waktu yang dibutuhkan untuk mencapai kesetimbangan pada rentang potensial pengukuran lebih cepat dibandingkan dengan laju pindai yang lebih kecil, namun lapisan difusi menjadi tipis. Pada laju pindai yang lambat, waktu untuk mencapai kesetimbangan lebih lama dan lapisan difusi menjadi tebal. Oleh karena itu optimasi laju pindai sangat penting untuk menentukan waktu optimum tercapainya kesetimbangan. Arus puncak voltammogram untuk EPK dan EPK Fe₂O₃ masing-masing diperoleh 3,93 μ A dan 4,81 μ A. Adanya peningkatan arus puncak menunjukkan bahwa pengukuran menggunakan EPK Fe₂O₃ lebih sensitif dibandingkan tanpa Fe₂O₃.

Validasi Elektroda Pasta Karbon

Rentang Konsentrasi Linier

Penentuan rentang konsentrasi linier dilakukan menggunakan EPK dan EPK Fe₂O₃. Kurva hasil pengukuran arus puncak pada rentang konsentrasi yang diamati (5 – 2000 μ g/L) terdapat pada Gambar 4.



Gambar 4. Plot antara konsentrasi Fe(III) dan arus puncak yang dihasilkan untuk setiap pengukuran menggunakan (a) EPK pada rentang 5 – 100 μ g/L dan (b) EPK Fe₂O₃ pada rentang 5 – 2000 μ g/L.

Dengan menggunakan EPK diperoleh respon linier pada rentang konsentrasi 5 – 100 μ g/L, sedangkan EPK Fe₂O₃ menghasilkan rentang yang lebih lebar yaitu 5 – 2000 μ g/L, dengan nilai koefisien korelasi (R^2) yang mendekati satu. Adanya *modifier* dalam EPK dapat meningkatkan korelasi antara kenaikan konsentrasi dan arus puncak yang dihasilkan pada masing-masing pengukuran.

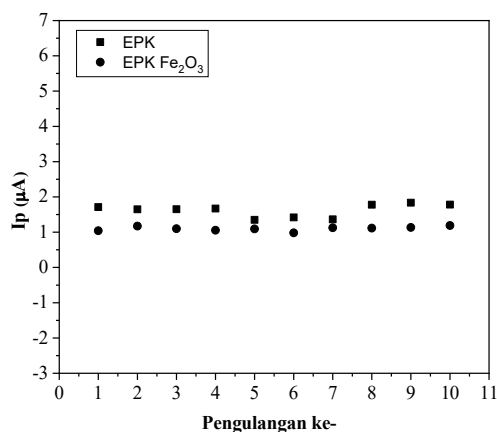
Limit Deteksi dan Limit Kuantisasi

Berdasarkan hasil perhitungan menggunakan persamaan garis dari rentang konsentrasi linier diperoleh nilai LoD dan LoQ untuk EPK adalah 1,0667 dan 1,0688 μ g/L, sedangkan EPK Fe₂O₃ diperoleh 0,5490 dan 0,5497 μ g/L. Adanya penurunan nilai LoD dan LoQ menggunakan EPK Fe₂O₃ karena nilai *slope*/kemiringan dalam persamaan garis yang menunjukkan kepekaan pengukuran lebih tinggi pada EPK Fe₂O₃, daripada EPK. Makin rendah nilai LoD maka pengukuran semakin sensitif. Kepekaan menunjukkan kenaikan respon (arus puncak) dengan adanya kenaikan konsentrasi.

Keberulangan Pengukuran

Pengukuran dilakukan sebanyak sepuluh kali menggunakan larutan uji Fe(III) 50 μ g/L, untuk menentukan ketelitian (presisi) pengukuran. Hasil pengukuran keberulangan dapat dilihat pada Gambar 5. Hasil perhitungan menghasilkan nilai rasio Horwitz (HorRat) untuk Fe (III) menggunakan EPK adalah 0,4412, sedangkan dengan EPK Fe₂O₃ adalah 0,2238. Nilai rasio Horwitz EPK Fe₂O₃ lebih rendah dibandingkan dengan EPK tanpa *modifier*, Hal ini menunjukkan pengukuran dengan EPK Fe₂O₃ memberikan keberulangan yang lebih baik. Nilai keberulangan yang bisa diterima adalah jika nilai rasio Horwitz antara nol sampai dua (Horwitz and Albert, 1996).

Dengan demikian hasil uji keberulangan pengukuran menggunakan EPK dan EPK Fe₂O₃, keduanya dapat diterima.



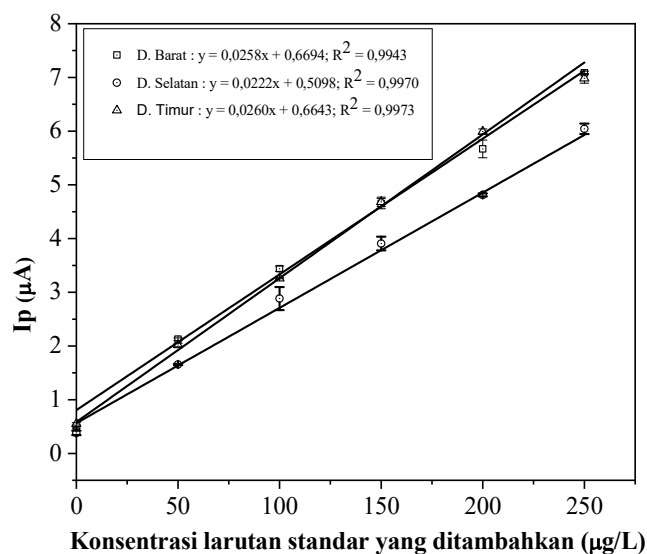
Gambar 5. Uji keberulangan pengukuran larutan Fe(III) 50 µg/L sebanyak sepuluh kali menggunakan EPK dan EPK Fe₂O₃ dengan metode DPV.

Persen Perolehan Kembali

Penentuan persen perolehan kembali (*recovery*) bertujuan untuk mengetahui ketepatan pengukuran instrumen terhadap hasil sebenarnya. Hasil pengukuran larutan standar dengan adanya matriks larutan sampel diharapkan tidak jauh berbeda dengan konsentrasi standar sebenarnya. Hasil perhitungan persen perolehan kembali pengukuran larutan standar Fe(III) dengan adanya sampel yang diambil di tiga lokasi yang berbeda, diperoleh: 97,51±9,92% untuk Dermaga Barat; 101,18±10,60% untuk Dermaga Selatan; dan 95,50±1,23% untuk Dermaga Timur. Berdasarkan AOAC (2016), nilai persen perolehan kembali yang dapat diterima untuk pengukuran analit berada pada rentang 80% – 110%. Dengan demikian, penentuan persen perolehan kembali larutan standar Fe (III) dengan adanya matriks sampel air laut Pelabuhan Benoa menggunakan teknik *differential pulse voltammetry* memenuhi syarat dan dapat diterima.

Analisis Sampel Air Laut

Konsentrasi Fe (III) dalam sampel air laut ditentukan dengan metode standar adisi. Kurva standar adisi yaitu plot antara konsentrasi standar yang ditambahkan dan arus puncak tiap voltammogram terdapat pada Gambar 6. Elektroda kerja yang digunakan adalah EPK Fe₂O₃.



Gambar 6. Plot antara konsentrasi standar yang ditambahkan dan arus puncak tiap voltammogram dengan EPK Fe₂O₃.

Hasil perhitungan konsentrasi Fe(III) pada Dermaga Barat, Selatan, dan Timur masing-masing adalah $129,98 \pm 13,65$; $114,85 \pm 13,75$; dan $127,77 \pm 4,01$ $\mu\text{g/L}$. Dermaga Barat memiliki kandungan Fe(III) yang lebih tinggi dari Dermaga Selatan dan Timur. Hal ini disebabkan karena pada Dermaga Barat terdapat banyak aktivitas nelayan seperti mengisi bahan bakar minyak, bongkar muat kapal ikan, dan tempat bersandarnya kapal-kapal yang masih dalam kondisi baik atau yang sudah rusak. Kondisi kapal-kapal nelayan yang sudah rusak dan tiang pancang pelabuhan yang berkarat merupakan salah satu sumber pencemar Fe(III) dalam air laut. Keadaan lingkungan di Dermaga Barat juga paling tercemar, air laut di sekitar dermaga sangat berbau dan warna air di sekitar dermaga juga terlihat hijau pekat. Terdapat aktivitas beberapa perusahaan di sekitar Dermaga Selatan seperti kilang pengisian gas, pabrik pengolahan ikan untuk ekspor, dan tempat penyeberangan domestik. Kondisi air di Dermaga Selatan lebih jernih dari Dermaga Barat karena kapal-kapal lebih sedikit yang bersandar. Dermaga Timur merupakan tempat bersandarnya kapal-kapal untuk penyeberangan. Kondisi kapal-kapal masih bagus dan jumlahnya tidak terlalu banyak seperti di Dermaga Barat. Lingkungan di Dermaga Timur bersih, air laut lebih jernih dari pada Dermaga Barat.

KESIMPULAN

Penambahan *modifier* Fe_2O_3 dengan komposisi 0,6% dalam pasta karbon dapat meningkatkan sensitivitas pengukuran. Hasil optimasi laju pindai dan validasi pengukuran Fe(III) menggunakan elektroda kerja EPK Fe_2O_3 lebih baik dibandingkan menggunakan EPK. Konsentrasi Fe(III) dalam sampel air laut di Pelabuhan Benoa yang diambil dari tiga lokasi berbeda melebihi dari konsentrasi yang diperbolehkan.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu terlaksananya penelitian ini, terutama kepada pengelola dan penduduk di sekitar Pelabuhan Benoa yang telah memberi izin untuk pengambilan sampel.

DAFTAR PUSTAKA

- Adekunle, A. S., Agboola B. O., Pilay J., and Ozoemena K. I., 2010. Electrocatalytic Detection of Dopamine at Single Walled Carbon Nanotube-Iron (III) Oxide Nanoparticles Platform. *Sensors and Actuators B: Chemicals* 148(1), 93–102. doi: 10.1016/j.snb.2010.03.088.
- Alizadeh, T., and Zargr, F., 2020. Highly Selective and Sensitive Iodide Sensor Based on Carbon Paste Electrode Modified with Nanosized Sulfate-Doped A- Fe_2O_3 . *Material Chemistry and Physics* 240, 1–8. doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.122118.
- Ari, B., Can, S.Z., and Bakirdere, S., 2020. Traceable and Accurate Quantification of Iron in Seawater using Isotope Dilution Calibration Strategies by Triple Quadrupole ICP-MS/MS: Characterization Measurements of Iron in a Candidate Seawater CRM. *Talanta* 209, 1–10. doi: 10.1016/j.talanta.2019.120503.
- Connell, D.W. and Miller, G.J., 1995. *Chemistry and Ecotoxicology of Pollution*. a.b. Yanti Koestoe. Universitas Indonesia Press, Jakarta.
- Fardiaz, S., 1992. *Polusi Air dan Udara*. Kanisius, Yogyakarta.
- Ghafourian, H., Shapiro, J.S., Goodman, L., and Ardehali, H., 2020. Iron and Heart Failure: Diagnosis, Therapies, and Future Directions. *JACC: Basic to Translational Science* 5(3), 301–313. doi: 10.1016/j.jacbts.2019.08.009.
- Gupta, V.K., Pal, M. K., and Singh, A.K., 2010. Drug Selective Poly(vinyl chloride)-based Sensor of Desipramine Hydrochloride. *Electrochimica Acta* 55(3), 1061–1066. doi: 10.1016/j.electacta.2009.09.061.
- Guidelines for Standard Methods Performance Requirements, 2016. AOAC Official Methods of Analysis, Gaithersburg.
- Harvey, D., 2000. *Modern Analytical Chemistry*. The McGraw-Hill Companies, Inc., Boston.
- Hermawan, I. W., 2015. *Teknik Voltametri Pelucutan Anodik untuk Penentuan Kadar Logam Pb, Cd dan Cu pada Air Laut Pelabuhan Benoa*. Skripsi. Universitas Udayana. Bukit Jimbaran Bali.
- Horwitz, W. and Albert, R., 2006. The Horwitz Ratio (HorRat): A Useful Index of Method Performance with Respect to Precision. *Journal of The Association of Official Analytical Chemist International* 89(4), 1095–1109. doi: 10.1093/jaoac/89.4.1095.
- Manahan, S.E., 1994. *Environmental Chemistry*, Sixth Edition. Lewis Publishers. New York.

- Maric, M., Sohail, M., Veder, J.P., and Marco, R.D., 2014. Development of an Improved Ligand Mimetic Calibration System for the Analysis of Iron(III) in Seawater using The Iron(III) Chalcogenide Glass Ion Selective Electrode: A Combined Mechanistic and Analytical Study. *Sensors and Actuators B* 207, 907–917. doi: 10.1016/j.snb.2014.09.003.
- Miller, J.N., and Miller, J.C., 2010. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry* 6th Ed., Pearson Education Limited, England.
- Mohapatra, M., and Anand, S., 2010. Synthesis and Application of Nano-Structured Iron-Oxide/Hydroxide-a Review. *International Journal of Engineering, Science, and Technology* 2(8), 127–146. doi: 10.4314/ijest.v2i8.63846.
- Sanvito, L., and Monticelli, D., 2020. Fast Iron Speciation in Seawater by Catalytic Competitive Ligand Equilibration-Cathodic Stripping Voltammetry with Tenfold Sample Size Reduction. *Analytica Chimica Acta* 1113, 9–17. doi: 10.1016/j.aca.2020.04.002.
- Sawitra, I.P., 2014. *Analisis Voltametri Asam Askorbat menggunakan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Fe₂O₃*. Tesis. Universitas Udayana. Denpasar.
- Scholz, F., 2010, *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*, 2nd Ed., Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- Ussher, S.J., Milne, A., Landing, W.M., Attiq-ur-Rehman, K., Seguret, M.J.M., Holland, T., Achterberg, E.P., Nabi, A., and Worsfold, P.J., 2009. Investigation of Iron(III) Reduction and Trace Metal Interferences in The Determination of Dissolved Iron in Seawater using Flow Injection with Luminol Chemiluminescence Detection. *Analytica Chimica Acta* 652, 259–265. doi: 10.1016/j.aca.2009.06.011.
- Wang, J., 2001. *Electrochemistry*, 2nd Ed. John Wiley&Son, New York.