



Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Bentonit Alam untuk Analisis Ion Pb(II) dalam Air Laut

(Carbon Paste Electrode Modified with Natural Bentonite for Analysis of Pb(II) Ion in Seawater)

Irdhawati Irdhawati*, Ni Putu Gita Widi Saraswati, Emmy Sahara, Ayu Jyostisyia Yotirani Arya Wijana

Program Studi Kimia, FMIPA, Universitas Udayana
Jalan Kampus Bukit Jimbaran, Kuta Selatan, Badung, Bali 80361, Indonesia

*Corresponding author: irdhawati@unud.ac.id

DOI: [10.20961/alchemy.21.1.80131.82-93](https://doi.org/10.20961/alchemy.21.1.80131.82-93)

Received 2 November 2024, Revised 14 December 2024, Accepted 17 December 2024, Published 28 March 2025

Kata kunci:

bentonit;
ion Pb(II);
pantai Serangan;
voltametri
pelucutan anodik.

ABSTRAK. Pada penelitian ini, elektroda pasta karbon termodifikasi bentonit alam digunakan untuk analisis ion Pb(II) dengan teknik voltametri pelucutan anodik. Tujuan penelitian ini untuk meningkatkan kepekaan pengukuran ion Pb(II). Parameter yang dioptimasi yaitu konsentrasi bentonit dalam pasta karbon, waktu deposisi, potensial deposisi, serta laju pindai. Rentang konsentrasi linier, limit deteksi, limit kuantisasi, keberulangan, dan persentase perolehan kembali telah divalidasi. Hasil yang diperoleh yaitu konsentrasi optimum bentonit dalam pasta karbon adalah 12%. Waktu deposisi optimum untuk elektroda pasta karbon (EPK) 120 detik, dan 90 detik menggunakan EPK termodifikasi bentonit alam (EPK-B), potensial deposisi optimum yaitu -0,43 V dengan EPK dan -0,23 V dengan EPK-B, serta laju pindai optimum yaitu 15 mV/s dengan EPK dan EPK-B. Hasil validasi pengukuran ion Pb(II) diperoleh konsentrasi linear pada rentang 10 – 1000 µg/L dengan EPK dan 5 – 500 µg/L dengan EPK-B. Limit deteksi dan limit kuantisasi masing-masing pengukuran yaitu 0,08 µg/L dan 0,25 µg/L menggunakan EPK, dan 0,19 µg/L dan 0,64 µg/L menggunakan EPK-B. Keberulangan pengukuran diperoleh nilai lebih kecil dari dua untuk kedua elektroda kerja. EPK-B pada kondisi optimum digunakan untuk menentukan konsentrasi ion Pb(II) dalam sampel air laut, diperoleh hasil $1,47 \pm 0,31$ mg/L.

Keywords:

bentonite;
Pb(II) ion;
Serangan beach;
anodic stripping
voltammetry.

ABSTRACT. This research used a modified bentonite carbon paste electrode for Pb(II) ion analysis using the anodic stripping voltammetry technique. This research aims to increase the sensitivity of Pb(II) ion measurement. Optimized parameters were the concentration of natural bentonite in carbon paste, deposition time, deposition potential, and scan rate. The range of linear concentration, detection limit, quantitation limit, repeatability, and recovery percentage were validated. The results were obtained the optimum concentration of natural bentonite in carbon paste at 12%. The optimum deposition time with carbon paste electrode (CPE) was 120 seconds and with natural bentonite-modified carbon paste electrode (CPE-B) was 90 seconds, the optimum deposition potential with CPE was -0.43 V, and with CPE-B was -0.23 V, the optimum scan rate for both working electrodes had the same value of 15 mV/s. Pb (II) ion measurements were obtained in the linear concentration range of 10 – 1000 µg/L using CPE and 5 – 500 µg/L using CPE-B. The detection and quantitation limits were found at 0.08 µg/L and 0.25 µg /L for CPE, and 0.19 µg /L and 0.64 µg /L using CPE-B, respectively. The repeated measurements for both CPE and CPE-B produced Horwitz ratio values were less than two. CPE-B at the optimum measurement conditions was used to measure the concentration of Pb (II) ion in seawater sample, found at 1.47 ± 0.31 mg/L.

PENDAHULUAN

Voltametri adalah salah satu metode elektroanalisis yang didasarkan pada proses oksidasi-reduksi analit pada permukaan elektroda. Metode ini berkembang pesat karena memiliki kelebihan, antara lain preparasi sampel mudah, biaya analisis murah, alat pengukuran sederhana, dan limit deteksi pengukuran yang kecil (Harvey, 2000; Wang, 2006). Teknik pelucutan anodik adalah salah dari teknik dalam metode voltametri yang dapat digunakan dalam pengukuran konsentrasi logam berat dalam konsentrasi renik, antara lain logam As(III) (Hu et al., 2022; Lan et al., 2012), Pb(II) (Yang et al., 2019), Cd(II), Cu(II), Pb(II), dan Hg(II) (Zinoubi et al., 2017), dan Cr(III) (Sari et al., 2017). Keunggulan teknik pelucutan anodik dibandingkan dengan teknik lain dalam metode

Cite this as: Irdhawati, I., Saraswati, N. P. G. W., Sahara, E., and Wijana, A. J. Y. A., 2025. Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Bentonit Alam untuk Analisis Ion Pb(II) dalam Air Laut. *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia*, 21(1), 82-93. <https://dx.doi.org/10.20961/alchemy.21.1.80131.82-93>.

voltametri adalah adanya proses prekonsentrasi sebelum analisis. Ion-ion logam direduksi pada permukaan elektroda kerja selama proses deposisi (*accumulation*) dan dioksidasi kembali saat proses pelucutan (*stripping*). Arus sel diukur sebagai fungsi waktu dan potensial antara elektroda kerja dan elektroda pembanding. Teknik ini memiliki kelebihan dibandingkan dengan teknik pengukuran logam lainnya, yaitu memiliki sensitivitas analisis yang sangat tinggi dan juga memiliki limit deteksi yang rendah serta sangat baik dilakukan untuk penentuan kadar logam runtu dalam sampel (Wang, 2006). Lebih dari 20 unsur seperti Cu, Pb, Cd, dan Zn mudah direduksi menjadi bentuk logam dan dioksidasi ulang menggunakan metode pelucutan anodik (Rojas-Romo, *et al.*, 2020; Pardi and Fitriyah, 2023). Beberapa zat organik seperti biomolekul, protein, dan sel kanker dapat ditentukan dengan voltametri pelucutan anodik. Teknik pelucutan anodik banyak digunakan untuk pengukuran logam di perairan karena adanya garam dapat digunakan sebagai elektrolit pendukung dan analisis tidak terganggu oleh adanya logam alkali (Worsfold, *et al.*, 2019).

Beberapa metode yang telah digunakan untuk menentukan konsentrasi ion Pb(II), antara lain metode *Flame Atomic Absorption Spectrophotometry* (FAAS) (Alam *et al.*, 2020; Arikible and Prasad, 2020; Muhammed *et al.*, 2016) dan *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry* (ICP-MS) (Adani *et al.*, 2018; Jia *et al.*, 2011; Wijaya *et al.*, 2019). Metode-metode tersebut sangat umum digunakan, namun kurang efisien saat atomisasi dan dalam metode *Atomic Absorption Spectroscopy* (AAS) tidak dapat mengukur kadar logam secara simultan sehingga dalam penentuan kadar logam dilakukan satu persatu (Harvey, 2000). Selain itu, metode tersebut memiliki kekurangan jika dilakukan pengukuran pada sampel air laut. Hal ini disebabkan oleh kandungan garam yang tinggi pada air laut dapat menjadi pengganggu dalam penentuan kadar logam yang dianalisis (Ho *et al.*, 2010). Masalah tersebut dapat diatasi dengan menggunakan metode voltametri. Setiap ion mempunyai potensial reduksi yang berbeda-beda, sehingga ion yang teroksidasi atau tereduksi sesuai dengan potensial yang diberikan pada permukaan elektroda kerja

Metode voltametri memiliki tiga jenis elektroda yaitu elektroda kerja, elektroda pembanding, dan elektroda lawan. Elektroda kerja yang biasa digunakan adalah elektroda logam mulia, elektroda raksa, dan elektroda pasta karbon. Elektroda pasta karbon merupakan campuran bubuk grafit dan perekat organik parafin. Karbon digunakan sebagai bahan penghantar listrik yang baik, bersifat inert, dan memiliki rentang potensial yang luas. Parafin digunakan sebagai pengikat karena dalam pengukuran tidak ikut bereaksi (inert) dan stabil dalam campuran (Wang, 2006).

Kinerja elektroda kerja pasta karbon pada pengukuran ion logam Pb(II) dengan metode voltametri dapat ditingkatkan dengan memodifikasi permukaan elektroda melalui penambahan senyawa kimia tertentu yang dapat meningkatkan respon arus dari reaksi redoks yang terjadi (Wang, 2006). Senyawa kimia yang dapat digunakan sebagai *modifier* antara lain *ionic liquids* (Šekuljica *et al.*, 2020), lignoselulosa (Radotić *et al.*, 2020), film organoclay (Jiokeng *et al.*, 2019), zeolit (Irdhawati *et al.*, 2017), dan bentonit (Irdhawati *et al.*, 2020; Ourari *et al.*, 2018; Shetti *et al.*, 2020; Suliana and Setiarso, 2014). Bentonit banyak digunakan sebagai *modifier* karena mempunyai kelebihan, yaitu mudah diperoleh, ramah lingkungan, murah, tidak beracun, memiliki luas permukaan yang spesifik, dan memiliki stabilitas kimia dan fisika yang baik. Bentonit adalah mineral dengan komposisi utama montmorillonit dengan lapisan aluminosilikat, dan mempunyai sifat sebagai adsorben yang baik. Bentonit banyak digunakan dalam analisis senyawa organik dan anorganik secara elektrokimia karena gugus fungsi dalam bentonit dapat mempercepat laju transfer elektron yang menghasilkan arus difusi pada antarmuka larutan dan elektroda (Jenni *et al.*, 2021), sehingga dapat meningkatkan kinerja elektroda pasta karbon (Acar *et al.*, 2015). Beberapa penelitian menggunakan bentonit antara lain untuk menganalisis logam Co(II) (Ramadhan and Dewi, 2022), Cd dan Pb (Ourari, *et al.*, 2018).

Pada penelitian ini, bentonit digunakan untuk menganalisis ion logam Pb(II) dengan metode voltametri pelucutan anodik untuk menentukan selektivitas, sensitivitas, dan aplikasi pada sampel air laut. Bentonit bertindak sebagai *modifier* karena memiliki ukuran partikel koloid yang sangat kecil dan kapasitas permukaan ion yang tinggi. Adanya kation Na, Ca, Mg atau K dalam partikel bentonit yang dapat dipertukarkan, memungkinkan bentonit memisahkan logam berat dari air melalui mekanisme pertukaran ion. Mekanisme pertukaran ion ini menyebabkan peningkatan difusi arus ion logam Pb(II) ke permukaan elektroda sehingga terjadi peningkatan arus puncak. Peningkatan arus puncak mengindikasikan bahwa penambahan *modifier* bentonit lebih optimal dibandingkan pengukuran ion logam Pb(II) tanpa tambahan *modifier* bentonit pada elektroda kerja.

Pengujian kinerja elektroda kerja yang digunakan dalam pengukuran dengan metode voltametri memerlukan optimasi kondisi dan validasi pengukuran. Parameter pengukuran yang perlu dioptimasi dalam teknik voltametri pelucutan anodik dengan elektroda kerja yang dimodifikasi antara lain konsentrasi modifier dalam

pasta karbon, waktu deposisi, potensial deposisi, dan laju pindai. Penelitian ini menggunakan bentonit sebagai *modifier*. Komposisi material dalam pasta karbon akan mempengaruhi laju transfer elektron pada permukaan elektroda. Grafit bersifat konduktor, sedangkan parafin bersifat isolator. Adanya bentonit sebagai *modifier* dapat mengubah komposisi dan mempengaruhi respon arus yang dihasilkan dalam pengukuran. Waktu deposisi berpengaruh terhadap jumlah analit yang terdeposisi/terakumulasi di permukaan elektroda kerja, potensial deposisi dioptimasi untuk mengetahui potensial kesetimbangan reaksi redoks pada permukaan elektroda kerja, dan laju pindai optimum berkaitan dengan laju reaksi yang menghasilkan arus puncak paling tinggi. Selanjutnya, dilakukan validasi pengukuran dengan beberapa parameter yaitu rentang konsentrasi linier, limit deteksi, limit kuantisasi, uji keberulangan, dan persentase perolehan kembali (*%recovery*). Parameter tersebut menjadi ukuran dari kemampuan metode untuk mengidentifikasi analit (Miller and Miller, 2010).

METODE PENELITIAN

Peralatan yang digunakan yaitu instrument potentiostat Ingsens 1030; kawat Ag diameter 0,5 mm (Nilaco) dalam tabung kaca berpori G3 (Pyrex), serta silicon cap dan parafilm sebagai elektroda pembanding; kawat Cu diameter 2 mm (Nilaco) dan tabung teflon untuk badan elektroda pasta karbon. Pt koil diameter 0,5 mm sebagai elektroda lawan, neraca analitik (Shimadzu ATY224), mortar agate, oven (Memmert), pengaduk magnetik, pipet mikro, *ball filler*, kertas perkamen, serta peralatan gelas laboratorium.

Bahan-bahan yang digunakan antara lain KCl, parafin cair, dan grafit powder dari Wako; $Pb(NO_3)_2$ dan HNO_3 65% dari Merck, bentonit alam dari Padalarang Jawa Barat, serta aquadest dan aquabidest. Semua bahan yang digunakan mempunyai derajat pro analisis tanpa pemurnian lebih lanjut.

Pembuatan Elektroda Termodifikasi dan Optimasi Komposisi Bentonit

Elektroda pasta karbon termodifikasi bentonit (EPK-B) merupakan campuran 100 mg grafit powder dan bentonit dengan perbandingan tertentu, dan dibuat pasta dengan menambahkan parafin cair sebanyak 45 μ L. Arus puncak larutan standar Pb(II) 500 μ g/L diukur menggunakan EPK-B dengan konsentrasi yang bervariasi. Konsentrasi optimum bentonit dalam EPK-B yaitu pengukuran yang menghasilkan arus puncak paling tinggi. Variasi konsentrasi bentonit dalam pasta karbon seperti dalam Tabel 1.

Tabel 1. Konsentrasi bentonit dalam pasta karbon dalam elektroda termodifikasi bentonit.

Konsentrasi bentonit (%)	Massa bubuk grafit (mg)	Massa bentonit (mg)
0	100	0
9	91	9
10	90	10
11	89	11
12	88	12
13	87	13
14	86	14

Bubuk grafit, bentonit, dan parafin cair dicampur dalam mortar dan digerus sampai homogen. Selanjutnya, campuran dimasukkan ke dalam badan elektroda secara manual dan ditekan sampai padat. Permukaan elektroda digosok di atas kertas perkamen sampai halus dan mengkilap.

Penentuan Waktu Deposisi Optimum

Pengukuran arus puncak dilakukan dengan variasi waktu deposisi: 30, 60, 90, 120, 150, 180, dan 210 detik, rentang potensial antara -1,2 sampai 1,4 V, laju pindai 200 mV/s, dan potensial deposisi -1,2 V. Arus puncak yang diperoleh dibuat plot dengan masing-masing waktu deposisi. Waktu deposisi yang menghasilkan arus puncak tertinggi merupakan waktu deposisi optimum.

Penentuan Potensial Deposisi Optimum

Potensial deposisi dalam pengukuran arus puncak dibuat bervariasi, yaitu -0,03; -0,13; -0,23; -0,33; -0,43; -0,53; -0,63; -0,73; dan -0,83 V, dengan laju pindai 200 mV/s. Waktu deposisi yang digunakan sesuai dengan hasil optimasi pada pengukuran sebelumnya. Arus puncak hasil pengukuran dibuat plot dengan masing-masing potensial deposisi. Potensial deposisi yang dengan arus puncak tertinggi merupakan potensial deposisi optimum.

Penentuan Laju Pindai Optimum

Laju pindai optimum ditentukan dengan mengukur arus puncak larutan standar Pb dengan laju pindai yang bervariasi yaitu 1, 5, 10, 15, 20, 25, dan 30 mV/s. Waktu dan potensial deposisi optimum sesuai dengan hasil pada percobaan sebelumnya. Laju pindai optimum yaitu laju pindai yang menghasilkan arus puncak paling tinggi.

Penentuan Rentang Konsentrasi Linier, Limit Deteksi (LoD), dan Limit Kuantisasi (LoQ)

Arus puncak larutan standar Pb dengan konsentrasi 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 1000, 1500, 2000, dan 2500 µg/L menggunakan pelarut HNO₃ 0,1 M diukur dengan teknik voltametri pelucutan anodik. Masing-masing larutan dibuat pengulangan sebanyak tiga kali. Selanjutnya, dibuat plot antara arus puncak terukur (*y*) terhadap konsentrasi Pb (*x*). Rentang konsentrasi linier ditunjukkan oleh arus puncak yang meningkat secara signifikan dengan kenaikan konsentrasi, menghasilkan persamaan garis lurus $y = a + bx$ dengan nilai R^2 mendekati 1,0 (Miller and Miller, 2010).

Berdasarkan data persamaan garis lurus, pada rentang konsentrasi linier digunakan untuk menghitung nilai limit deteksi dan limit kuantisasi pengukuran, menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi bentonit. Persamaan yang digunakan yaitu [Persamaan 1](#) (Miller and Miller, 2010):

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

dengan $S_{y/x}$ merupakan estimasi kesalahan acak dalam pengukuran respon arus puncak, \hat{y} merupakan nilai respon pengukuran (arus puncak) pada garis regresi linear untuk masing-masing nilai *x*. Nilai S_b yang merupakan standar deviasi slope dihitung menggunakan [Persamaan 2](#).

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (2)$$

Selanjutnya nilai y_{LoD} dan y_{LoQ} dihitung dengan [Persamaan 3](#) dan [4](#):

$$y_{LoD} = y_b + 3 S_b \quad (3)$$

$$y_{LoQ} = y_b + 10 S_b \quad (4)$$

Konsentrasi limit deteksi dan limit kuantisasi (*x*) dapat diketahui dengan mensubstitusi nilai y_{LoD} dan y_{LoQ} ke dalam persamaan garis regresi linier.

Keberulangan Pengukuran (Ketelitian)

Ketelitian pengukuran ditentukan dengan mengukur arus puncak larutan standar Pb konsentrasi 500 µg/L dalam HNO₃ 0,1 M pada kondisi pengukuran optimum. Pengukuran dilakukan sebanyak sepuluh kali menggunakan elektroda yang berbeda, pada hari yang berbeda. Selanjutnya, dihitung nilai standar deviasi (SD) dan koefisien variansi (CV). Nilai CV hitung dibandingkan dengan CV Horwitz untuk memperoleh nilai rasio Horwitz (*Horwitz Ratio*). CV Horwitz dihitung menggunakan [Persamaan 5](#),

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

dengan *c* merupakan fraksi konsentrasi. Keberulangan dapat diterima jika nilai *Horwitz Ratio* lebih kecil dari dua ([Horwitz and Albert, 2006](#)).

Persentase Perolehan Kembali (Akurasi/% Recovery)

Penentuan ketepatan pengukuran dilakukan dengan mengukur arus puncak larutan standar Pb dengan adanya sampel sebagai matriks. Arus puncak larutan sampel diukur, kemudian ditambahkan larutan standar dengan konsentrasi yang diketahui, dan arus puncak diukur kembali. Ketepatan pengukuran dihitung menggunakan [Persamaan 6](#).

$$\text{Recovery} = \frac{[\text{Standar+Sampel}]-[\text{Sampel}]}{[\text{Standar}]} \times 100\% \quad (6)$$

Hasil pengukuran dinyatakan akurat/tepat jika nilai persentase perolehan kembali berada pada rentang 80 – 120% untuk konsentrasi µg/L ([AOAC, 1998](#)).

Penentuan Konsentrasi Pb dalam Sampel Air Laut

Pengambilan sampel dilakukan di Pantai Pulau Serangan, Denpasar, Bali. Sampling air laut dilakukan di tiga lokasi yang berbeda, dan tiap lokasi diambil sampel di tiga titik, dan titik koordinat pengambilan sampel dicatat. Analisis kuantitatif ion Pb dalam sampel dilakukan dengan metode standar adisi. Larutan sampel dan standar diencerkan dengan HNO₃ 0,1 M hingga tanda batas. Pengukuran kadar logam dilakukan dengan elektroda termodifikasi bentonit dan pada kondisi pengukuran optimum. Komposisi sampel dan larutan standar seperti pada Tabel 2.

Tabel 2. Komposisi sampel dan larutan standar pengukuran konsentrasi Ion Pb(II) dengan metode standar adisi (volume total larutan 10,0 mL).

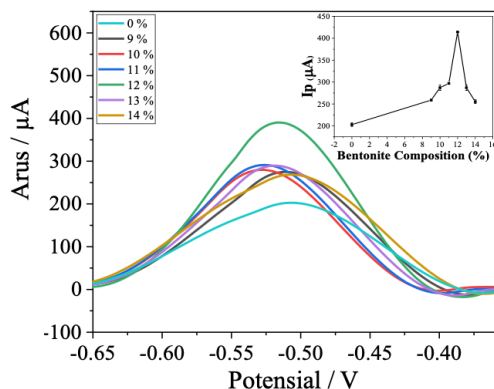
Larutan	Volume sampel (mL)	Volume standar Pb 1000 µg/L (µL)	Konsentrasi standar Pb dalam larutan (µg/L)
1	1,0	0	0
2	1,0	400	40
3	1,0	800	80
4	1,0	1200	120
5	1,0	2000	200

Selanjutnya dibuat plot antara konsentrasi standar Pb (x) dan arus puncak masing-masing konsentrasi (y), sehingga diperoleh persamaan garis linier $y = a + bx$. Konsentrasi Pb dalam sampel air laut dihitung dengan membuat garis ekstrapolasi ke titik $y = 0$, persamaan menjadi $0 = a + bx$, sehingga $x = -a/b$ (nilai mutlak), dengan memperhitungkan faktor pengenceran sampel.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Konsentrasi Optimum Bentonit dalam EPK-B

Berdasarkan hasil pengukuran arus puncak larutan Pb, diperoleh konsentrasi optimum bentonit pada EPK sebesar 12%. Voltammogram dan plot variasi konsentrasi bentonit dengan arus puncak yang dihasilkan pada pengukuran ion Pb(II) dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Voltammogram dan plot variasi konsentrasi bentonit dengan arus puncak yang dihasilkan pada pengukuran ion Pb(II) 500 µg/L pada penentuan konsentrasi optimum bentonit dalam elektroda pasta karbon termodifikasi.

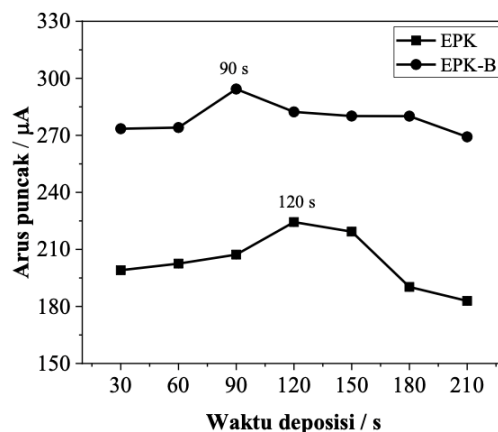
Pada Gambar 1 terlihat bahwa arus puncak yang dihasilkan menggunakan elektroda pasta karbon tanpa bentonit (EPK) adalah 202 µA, meningkat menjadi 414 µA dengan menggunakan EPK-B dengan konsentrasi bentonit 12%. Terjadi peningkatan arus puncak sebesar 105%. Hal ini membuktikan bahwa bentonit dalam pasta karbon dapat membantu transfer elektron pada permukaan elektroda. Peningkatan ini disebabkan karena kemampuan bentonit sebagai adsorben sehingga mampu menyerap ion logam pada permukaan elektroda. Peningkatan daya adsorpsi elektroda kerja ini menyebabkan terjadinya peningkatan difusi arus ion logam Pb(II) ke permukaan elektroda sehingga terjadi peningkatan arus puncak. Peningkatan arus puncak menunjukkan bahwa pengukuran menggunakan EPK-B optimal dibandingkan pengukuran ion logam Pb(II) menggunakan EPK.

Potensial puncak yang dihasilkan menggunakan EPK dan EPK-B yaitu -0,514 V. Nilai potensial puncak yang sama menunjukkan tidak ada perbedaan energi pada reaksi redoks. Reaksi yang dapat terjadi antara ion logam

dalam larutan dan bentonit pada permukaan elektroda dapat berupa adsorpsi, pertukaran ion, atau pembentukan kompleks. Banyaknya ion logam yang dapat bereaksi dipengaruhi oleh gugus fungsi aktif yang terdapat pada bentonit.

Waktu Deposisi Optimum

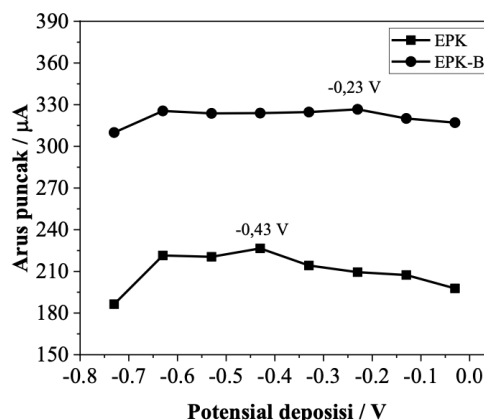
Kurva pada [Gambar 2](#) memperlihatkan bahwa waktu deposisi optimum pengukuran ion Pb(II) adalah 120 s, sedangkan dengan menggunakan EPK-B adalah 90 s (lebih cepat 33,3%). Waktu yang diperlukan oleh ion Pb(II) terdposisi atau tereduksi pada permukaan elektroda lebih cepat jika menggunakan elektroda kerja EPK-B, dibandingkan dengan EPK. Hal ini menunjukkan bahwa bentonit dapat mempercepat laju reaksi reduksi ion Pb(II) menjadi Pb pada permukaan elektroda. Arus puncak yang dihasilkan dengan menggunakan EPK adalah 224,3 μA dan meningkat menjadi 294,3 μA (31,2%) menggunakan EPK-B. Hal ini membuktikan bahwa bentonit dalam pasta karbon dapat membantu transfer elektron pada permukaan elektroda sehingga arus puncak meningkat.



Gambar 2. Plot antara waktu deposisi larutan standar Pb(II) 500 $\mu\text{g/L}$ dan masing-masing arus puncak yang dihasilkan, menggunakan EPK dan EPK-B.

Potensial Deposisi Optimum

Hasil pengukuran arus puncak dalam penentuan potensial deposisi optimum dapat dilihat pada [Gambar 3](#). Pada [Gambar 3](#) menunjukkan bahwa potensial deposisi optimum pengukuran ion Pb(II) menggunakan EPK adalah -0,43 V, sedangkan dengan menggunakan EPK-B adalah -0,23 V. Arus puncak menggunakan EPK adalah 226,5 μA dan meningkat menjadi 326,6 μA (44,2%) menggunakan EPK-B. Arus puncak meningkat sampai pada potensial deposisi optimum ion Pb(II), namun setelah mencapai potensial deposisi optimum terjadi penurunan arus puncak yang disebabkan oleh ion-ion Pb(II) yang ada pada lapisan difusi telah tereduksi dan menempel pada permukaan elektroda kerja. Berdasarkan hasil yang diperoleh dengan menggunakan EPK dan EPK-B potensial deposisi optimum untuk ion Pb(II) lebih kecil dibandingkan dengan potensial reduksi standarnya yaitu -0,126 V ([Harvey, 2000](#)). Suatu logam dapat tereduksi dengan sempurna pada permukaan elektroda jika potensial deposisi yang diberikan lebih kecil dari nilai potensial reduksi standarnya ([Brett and Brett, 1993](#)).



Gambar 3. Plot antara potensial deposisi dan arus puncak masing-masing pengukuran larutan standar Pb(II) 500 $\mu\text{g/L}$ menggunakan EPK dan EPK-B.

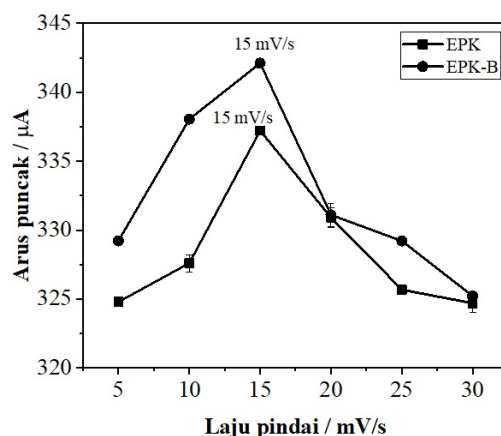
Reaksi yang terjadi pada proses deposisi/reduksi (Reaksi 1) dan *stripping*/oksidasi (Reaksi 2) ion Pb(II) pada permukaan elektroda seperti berikut.



Pada saat pemberian potensial deposisi, ion Pb(II) dalam larutan mendekati permukaan elektroda dan tereduksi menjadi Pb. Ion-ion yang tereduksi hanya yang berada pada lapisan difusi, dengan durasi waktu tertentu. Lapisan Pb pada permukaan elektroda dilepaskan (*stripping*) kembali ke dalam larutan dengan reaksi oksidasi. Waktu deposisi optimum dapat diketahui dari potensial yang menghasilkan arus puncak paling tinggi.

Laju Pindai Optimum

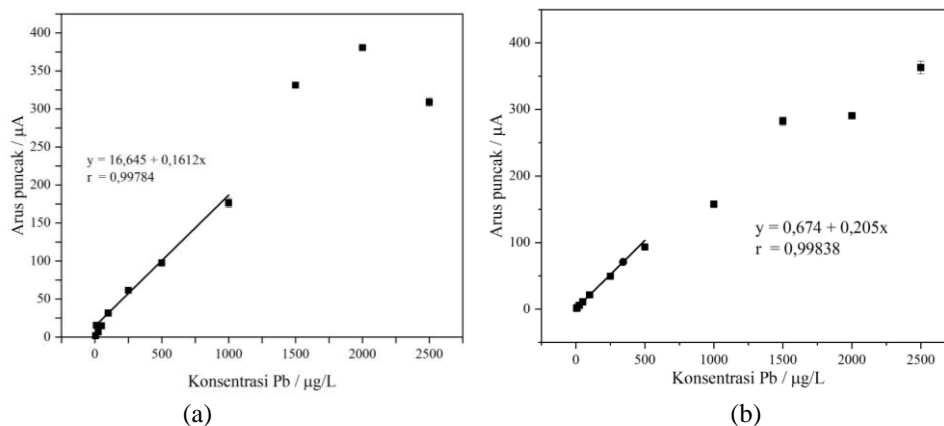
Hasil pengukuran terdapat pada Gambar 4 yang menunjukkan bahwa laju pindai optimum yang dihasilkan adalah 15 mV/s menggunakan EPK maupun EPK-B. Arus puncak yang dihasilkan dengan menggunakan EPK adalah 337,1 μA dan meningkat menjadi 342,1 μA (1,5%) dengan menggunakan EPK-B. Walaupun laju pindai yang dihasilkan tidak terdapat perbedaan yang signifikan, arus puncak lebih tinggi menggunakan EPK-B karena adanya bentonit dalam pasta karbon yang dapat mempercepat laju transfer elektron reaksi redoks pada permukaan elektroda.



Gambar 4. Hasil pengukuran arus puncak larutan standar Pb(II) 500 $\mu\text{g/L}$ menggunakan EPK dan EPK-B, dengan laju pindai yang bervariasi.

Rentang Konsentrasi Linier, LoD, dan LoQ

Penentuan rentang konsentrasi linier bertujuan untuk mengetahui rentang konsentrasi yang memberikan hubungan linier antara sinyal yang dihasilkan oleh instrumen dengan konsentrasi analit (Harvey, 2000). Pengukuran dilakukan menggunakan EPK dan EPKB. Larutan standar ion Pb(II) dibuat dengan rentang konsentrasi yang diamati yaitu 5 – 2500 $\mu\text{g/L}$. Hasil penentuan rentang konsentrasi linier terdapat pada Gambar 5.



Gambar 5. Penentuan rentang linier pengukuran Pb(II) menggunakan EPK dan EPK-B pada rentang 5 – 2500 $\mu\text{g/L}$. (a) Rentang linier menggunakan EPK diperoleh pada konsentrasi 10 – 1.000 $\mu\text{g/L}$, sedangkan (b) adalah rentang konsentrasi linier menggunakan EPK-B diperoleh pada konsentrasi 5 – 500 $\mu\text{g/L}$.

Penentuan rentang konsentrasi linier dilakukan dengan membuat garis linier pada konsentrasi yang menghasilkan nilai R mendekati satu. Penggunaan elektroda kerja EPK diperoleh garis linier pada rentang konsentrasi 10 – 1.000 µg/L. Pada rentang konsentrasi tersebut diperoleh nilai koefisien korelasi (R) mendekati satu yaitu 0,99784, yang menunjukkan kenaikan konsentrasi ion Pb(II) dalam larutan menghasilkan kenaikan arus yang sebanding/signifikan, sehingga memberikan hubungan yang linier antara konsentrasi dengan arus puncak. Pada penentuan rentang konsentrasi linier menggunakan EPK-B, diperoleh rentang konsentrasi awal yang lebih rendah yaitu dari 5 – 500 µg/L dengan koefisien korelasi 0,99838. Pengukuran ion logam Pb(II) dengan EPK-B linier dari konsentrasi 5 µg/L. Hal ini menunjukkan bahwa dengan penambahan *modifier* bentonit mampu meningkatkan sensitivitas pengukuran analit dari konsentrasi terkecil, yakni 10 µg/L menggunakan EPK menjadi 5 µg/L menggunakan EPK-B. Konsentrasi linier yang lebih rendah menggunakan EPK-B dibandingkan dengan EPK, menunjukkan EPK-B lebih sensitif.

Penentuan limit deteksi dilakukan untuk mengetahui konsentrasi terkecil dari analit yang masih dapat terdeteksi oleh instrument yang berbeda secara signifikan dengan blanko. Limit kuantisasi adalah jumlah terkecil analit dalam sampel yang mampu memenuhi kriteria presisi dan akurasi, dengan respon analitnya 10 kali lebih besar dibanding respon dari sinyal blanko (Harvey, 2000). Hasil pengukuran LoD dan LoQ ion logam Pb(II) dengan menggunakan EPK dan EPK-B dapat dilihat pada Tabel 3.

Tabel 3. Nilai LoD dan LoQ pengukuran ion Pb(II) menggunakan elektroda kerja EPK dan EPK-B pada rentang konsentrasi yang dipilih.

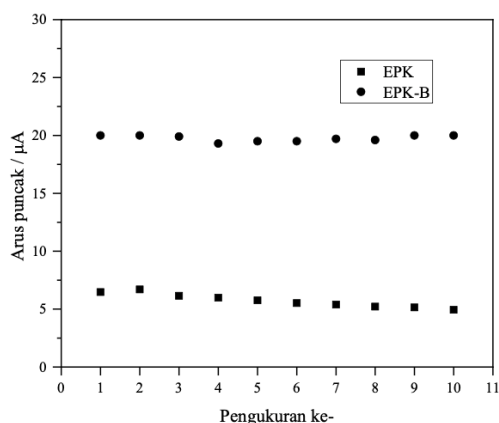
Elektroda kerja	LoD (µg/L)	LoQ (µg/L)
EPK	0,08	0,25
EPK-B	0,19	0,64

Berdasarkan perhitungan menggunakan Persamaan 3 dan 4, nilai limit deteksi untuk ion Pb(II) dengan menggunakan EPK dan EPK-B masing-masing adalah 0,08 dan 0,19 µg/L. Nilai limit kuantisasi dengan menggunakan EPK dan EPK-B masing-masing adalah 0,25 dan 0,64 µg/L. Nilai limit deteksi dan kuantisasi dengan menggunakan EPK-B lebih tinggi dibandingkan dengan menggunakan EPK. Namun, berdasarkan persamaan regresi linier, nilai *slope* menggunakan EPK-B yaitu 0,205 µg/L lebih tinggi dari nilai *slope* EPK yaitu 0,161 µg/L yang menunjukkan bahwa kepekaan pengukuran menggunakan EPK-B lebih tinggi dari EPK. Adanya bentonit dalam EPK-B dapat mendeteksi konsentrasi ion logam yang lebih rendah. Hal ini membuktikan bahwa dengan menggunakan EPK-B menghasilkan pengukuran arus yang lebih sensitif. Nilai tersebut menunjukkan bahwa pengukuran dengan penambahan *modifier* bentonit pada EPK dapat meningkatkan sensitivitas atau kepekaan pengukuran daripada EPK tanpa modifikasi. Kemampuan bentonite mengadsorpsi ion logam Pb(II) ke permukaan elektroda menyebabkan meningkatnya koefisien difusi dan arus puncak sehingga sensitivitas EPK-B lebih tinggi.

Keberulangan Pengukuran (Ketelitian)

Keberulangan pengukuran merupakan salah satu uji presisi yang menunjukkan derajat kesesuaian hasil uji yang diukur melalui penyebaran hasil dari rata-rata jika prosedur dilakukan secara berulang (Harvey, 2000). Pengukuran keberulangan dilakukan dengan menggunakan sepuluh elektroda EPK dan EPK-B, dengan waktu yang berbeda. Kurva arus puncak untuk sepuluh kali pengukuran terdapat pada Gambar 6.

Pada Gambar 6 dapat dilihat bahwa arus puncak rata-rata dengan menggunakan EPK dan EPK-B yang dihasilkan masing-masing adalah 5,7 dan 19,7 µA. Hasil pengukuran keberulangan ion Pb(II) dengan menggunakan EPK memiliki simpangan baku (SD) 0,589, simpangan baku relative (RSD) 0,1029, koefisien variansi (CV) 10,29% dan Rasio Horwitz 1,64, sedangkan dengan menggunakan EPK-B memiliki nilai SD 0,264, RSD 0,0133, CV 1,33%, dan Rasio Horwitz 0,213. Nilai Rasio Horwitz yang dapat diterima adalah lebih kecil dari 2 (Horwitz and Albert, 2006), sehingga hasil pengukuran yang diperoleh mempunyai keberulangan yang baik dan dapat diterima.



Gambar 6. Kurva keberulangan pengukuran larutan standar ion Pb(II).

Akurasi Pengukuran (Ketepatan)

Penentuan perolehan kembali bertujuan untuk mengetahui ketepatan/keakuratan hasil analisis. Hasil persen perolehan kembali diperoleh melalui hasil pengukuran larutan standar dengan adanya sampel sebagai matriks yang dibandingkan dengan konsentrasi standar yang diketahui. Sampel yang digunakan sebagai matriks diambil dari tiga lokasi yang berbeda, dan tiap lokasi diambil tiga titik. Hasil perhitungan persen *recovery* rata-rata pada tiap lokasi dapat dilihat pada Tabel 4.

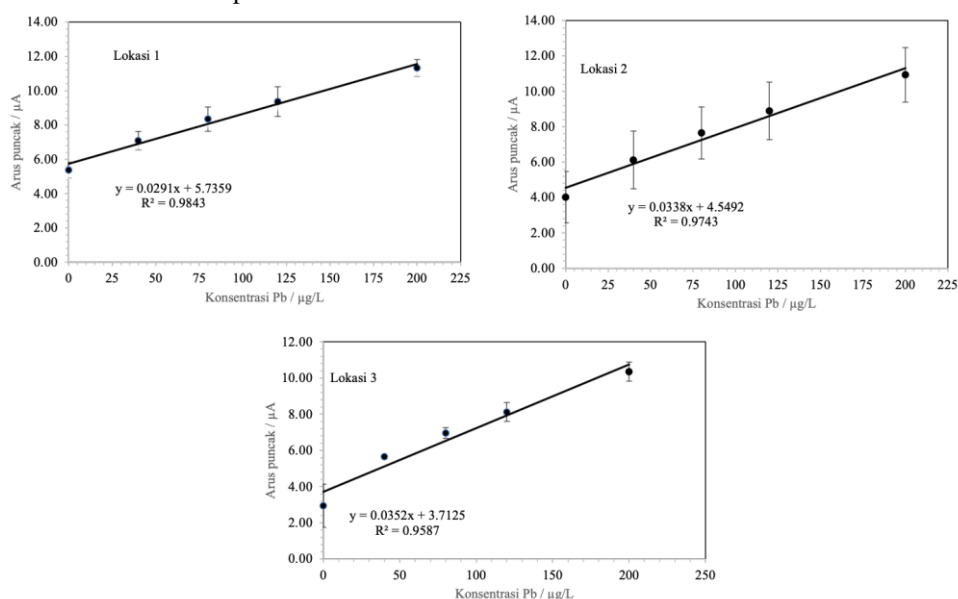
Tabel 4. Persentase perolehan kembali pengukuran ion Pb(II) dengan adanya larutan sampel sebagai matriks.

Lokasi	<i>Recovery</i> rata-rata (%)
1	102,0 ± 3,6
2	106,0 ± 4,3
3	104,7 ± 5,3

Rata-rata hasil penentuan ketepatan pengukuran dari tiga lokasi yang berbeda yaitu (102,4 ± 4,4)%. Menurut aturan AOAC (1998), nilai persen perolehan kembali yang dapat diterima untuk pengukuran analit berada pada rentang 80 – 120%. Dengan demikian, persen perolehan kembali larutan standar Pb(II) dengan teknik voltametri pelucutan anodik menggunakan EPK-B telah memenuhi syarat dan dapat diterima.

Pengukuran Pb dalam Sampel Air Laut

Kurva adisi standar pengukuran ion Pb(II) pada sampel air laut dapat dilihat pada Gambar 7. Hasil perhitungan konsentrasi Pb terdapat dalam Tabel 5.



Gambar 7. Kurva adisi standar pengukuran ion Pb(II) pada sampel air laut di tiga lokasi yang berbeda.

Tabel 5. Hasil pengukuran konsentrasi Pb dalam sampel air laut dalam tiap lokasi sampling.

Lokasi	Koordinat lokasi pengambilan sampel	Kadar Pb rata-rata (mg/L)
1	LU 8°43'15.90"S LS115°13'56.67"E	1,98 ± 0,13
2	LU 8°43'9.96"S LS115°14'18.08"E	1,35 ± 0,46
3	LU 8°43'7.28"S LS115°14'45.65"E	1,09 ± 0,34

Berdasarkan hasil pengukuran kadar logam Pb(II) pada sampel air laut dapat diketahui bahwa jumlah Pb dalam sampel air laut telah melebihi batas maksimum yang telah ditetapkan oleh [Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor 51 Tahun 2004 tentang Baku Mutu Air Laut](#), yaitu sebesar 0,05 mg/L. Penyebab kadar ion Pb(II) yang melebihi ambang batas dapat disebabkan oleh banyaknya aktivitas perairan seperti adanya dermaga sebagai tempat penyeberangan antar pulau, sebagai tempat berlabuhnya kapal-kapal nelayan sehingga menyebabkan tumpahan bahan bakar yang digunakan masuk ke dalam perairan. Terdapat juga aliran cairan sampah yang berasal dari Tempat Pengolahan Sampah Terpadu (TPST) Suwung yang berada dekat lokasi sampling, dan terdapat pemukiman penduduk yang berada di pinggir pantai Serang.

KESIMPULAN

Modifikasi elektroda pasta karbon dengan bentonit 12% menghasilkan waktu deposisi, potensial deposisi, dan laju pindai yang lebih baik dibandingkan elektroda tanpa modifikasi. Hasil validasi menunjukkan bahwa pengukuran Pb dengan teknik voltametri pelucutan anodik menggunakan EPK dan EPK-B memenuhi kriteria yang ditetapkan. Konsentrasi ion Pb(II) dalam sampel yang diuji melebihi kadar yang ditetapkan oleh pemerintah.

KONFLIK KEPENTINGAN

Tidak ada konflik kepentingan dalam artikel ini.

KONTRIBUSI PENULIS

II: membuat konsep dan metode penelitian, mendanai penelitian, menulis manuskrip; NPGWS dan AJ: melaksanakan penelitian dan analisis data; ES: telaah dan penyuntingan manuskrip.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang ada di Laboratorium Penelitian Kimia Analitik sehingga penelitian ini dapat terlaksana dengan baik.

DAFTAR PUSTAKA

- Acar, E.T., Ortoboy, S., Hisarlı, G., and Atun, G., 2015. Sensitive Determination and Electro-Oxidative Polymerization of Azodyes on a Carbon Paste Electrode Modified with Bentonite. *Applied Clay Science*, 105–106, 131–141. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.12.035>.
- Adani, J.P., Wardhani, E., and Pharmawati, K., 2018. Identifikasi Pencemaran Logam Berat Timbal (Pb) dan Seng (Zn) di Air Permukaan dan Sedimen Waduk Saguling Provinsi Jawa Barat. *Reka Lingkungan*, 6, 1–12.
- Alam, R., Ahmed, Z., and Howladar, M.F., 2020. Evaluation of Heavy Metal Contamination in Water, Soil and Plant around the Open Landfill Site Mogla Bazar in Sylhet, Bangladesh. *Groundwater for Sustainable Development*, 10, 100311. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2019.100311>.
- AOAC, 1998. *Association of Official Analytical Chemist (AOAC) Peer-Verified Methods Program Manual Policies and Procedures*. Gaithersburg.
- Arikibe, J.E., and Prasad, S., 2020. Determination and Comparison of Selected Heavy Metal Concentrations in Seawater and Sediment Samples in the Coastal Area of Suva, Fiji. *Marine Pollution Bulletin*, 157, 111157. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2020.111157>.
- Brett, C.M.A., and Brett, A.M.O., 1993. *Electrochemistry, Principles, Methods, and Applications*. Oxford University Press, Oxford.
- Harvey, D., 2000. *Modern Analytical Chemistry*, first ed. McGraw-Hill, Boston.
- Ho, T.-Y., Chien, C.-T., Wang, B.-N., and Siriraks, A., 2010. Determination of Trace Metals in Seawater by an Automated Flow Injection Ion Chromatograph Pretreatment System with ICPMS. *Talanta*, 82, 1478–1484. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.07.022>.

- Horwitz, W., and Albert, R., 2006. The Horwitz Ratio (HorRat): A Useful Index of Method Performance with Respect to Precision. *Journal of AOAC International*, 89, 1095–1109. <https://doi.org/10.1093/jaoac/89.4.1095>.
- Hu, H., Xie, B., Lu, Y., and Zhu, J., 2022. Advances in Electrochemical Detection Electrodes for As(III). *Nanomaterials*, 12, 781. <https://doi.org/10.3390/nano12050781>.
- Irdhawati, I., Inur Ingtyas Mawarni, E., Jyostosya Yotirani Arya Wijana, A., Silvia Sitio, F., Gita Widi Saraswati, N.P., and Sahara, E., 2020. Activated Bentonite Modified-Carbon Paste Electrode for Determination The Level of Copper Ion (Cu^{2+}) in Tomato. *Aceh International Journal of Science and Technology*, 9, 177–186. <https://doi.org/10.13170/aijst.9.3.17856>.
- Irdhawati, I., Suyanto, H., and Andani, P.Y., 2017. Zeolite- Modified Carbon Paste Electrode for Determination of Copper Using Anodic Atripping Voltammetry Method. *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia*, 13, 1–16. <https://doi.org/10.20961/alchemy.v13i1.1808>.
- Jenni, A., Meeussen, J.C.L., Pakkanen, T.A., Hirvi, J.T., Akinwunmi, B., Yustres, Á., Navarro, V., López-Vizcaíno, R., Muuri, E., Niskanen, M., Wersin, P., and Mäder, U., 2021. Coupling of Chemical and Hydromechanical Properties in Bentonite: A New Reactive Transport Model. *Applied Clay Science*, 214, 106274. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106274>.
- Jia, L.-H., Li, Y., and Li, Y.-Z., 2011. Determination of Wholesome Elements and Heavy Metals in Safflower (*Carthamus tinctorius* L.) from Xinjiang and Henan by ICP-MS/ICP-AES. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 1, 100–103. [https://doi.org/10.1016/S2095-1779\(11\)70017-X](https://doi.org/10.1016/S2095-1779(11)70017-X).
- Jiokeng, S.L.Z., Dongmo, L.M., Ymélé, E., Nde, D.B., and Tonlé, I.K., 2019. Organoclay-Film Modified Electrode for the Detection of Ultra-Traces of Hg^{2+} Ions: Approach of One Factor at a Time by an Experimental Design. *Electrochimica Acta*, 316, 152–161. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.05.105>.
- Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup No. 51 Tahun 2004 tentang Baku Mutu Air Laut, 2004. Direktorat Jenderal Pengendalian Pencemaran dan Kerusakan Lingkungan. Jakarta.
- Lan, Y., Luo, H., Ren, X., Wang, Y., and Liu, Y., 2012. Anodic Stripping Voltammetric Determination of Arsenic(III) Using a Glassy Carbon Electrode Modified with Gold-Palladium Bimetallic Nanoparticles. *Microchimica Acta*, 178, 153–161. <https://doi.org/10.1007/s00604-012-0827-0>.
- Miller, J.N., and Miller, J.C., 2010. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, sixth ed. Pearson Education Limited, Harlow.
- Mohammed, H., Sadeek, S., Mahmoud, A.R., and Zaky, D., 2016. Comparison of AAS, EDXRF, ICP-MS and INAA Performance for Determination of Selected Heavy Metals in HFO Ashes. *Microchemical Journal*, 128, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.04.002>.
- Ourari, A., Tennah, F., Ruíz-Rosas, R., Aggoun, D., and Morallón, E., 2018. Bentonite Modified Carbon Paste Electrode as a Selective Electrochemical Sensor for the Detection of Cadmium and Lead in Aqueous Solution. *International Journal of Electrochemical Science*, 13, 1683–1699. <https://doi.org/10.20964/2018.02.35>.
- Pardi, H., and Fitriyah, D., 2023. Optimisation of The Cathodic Stripping Voltammetry For The Determination of Metal Ni(II) in The River Water. *Al-Kimia*, 11, 28–35. <https://doi.org/10.24252/al-kimia.v11i1.35688>.
- Radotić, K., Djikanović, D., Simonović Radosavljević, J., Jović-Jovičić, N., and Mojović, Z., 2020. Comparative Study of Lignocellulosic Biomass and Its Components as Electrode Modifiers for Detection of Lead and Copper Ions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 862, 114010. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2020.114010>.
- Ramadhan, S., and Dewi, G.C., 2022. Analysis of Co(II) Concentration Using Cyclic Voltammetry Technique. *Chemistry and Materials*, 1, 83–87. <https://doi.org/10.56425/cma.v1i3.45>.
- Rojas-Romo, C., Aliaga, M.E., Arancibia, V., and Gomez, M., 2020. Determination of Pb(II) and Cd(II) via Anodic Stripping Voltammetry Using an in-Situ Bismuth Film Electrode. *Microchemical Journal*, 159, 105373. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105373>.
- Sari, T.K., Jin, J., Zein, R., and Munaf, E., 2017. Anodic Stripping Voltammetry for the Determination of Trace Cr(VI) with Graphite/Styrene-Acrylonitrile Copolymer Composite Electrodes. *Analytical Sciences*, 33, 801–806. <https://doi.org/10.2116/analsci.33.801>.
- Šekuljica, S., Guzsány, V., Anojčić, J., Hegedűs, T., Mikov, M., and Kalcher, K., 2020. Imidazolium-Based Ionic Liquids as Modifiers of Carbon Paste Electrodes for Trace-Level Voltammetric Determination of Dopamine in Pharmaceutical Preparations. *Journal of Molecular Liquids*, 306, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112900>.
- Shetti, N.P., Malode, S.J., Nayak, D.S., Naik, R.R., Kuchinad, G.T., Reddy, K.R., Shukla, S.S., and Aminabhavi, T.M., 2020. Hetero-Nanostructured Iron Oxide and Bentonite Clay Composite Assembly for the

- Determination of an Antiviral Drug Acyclovir. *Microchemical Journal*, 155, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104727>.
- Suliana, A., Pirim, D., Jurusan, S., Fmipa, K., Matematika, F., Ilmu, D., and Alam, P., 2014. Pembuatan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Bentonit untuk Analisis Kadmium(II) dengan Ion Pengganggu Aluminium(III) dan Tembaga(II) secara Voltametri. *UNESA Journal of Chemistry*, 3, 26–36.
- Wang, J., 2006. *Analytical Electrochemistry*, third ed. John Wiley & Sons, New Jersey.
- Wijaya, A.R., Ohde, S., Shinjo, R., Ganmanee, M., and Cohen, M.D., 2019. Geochemical Fractions and Modeling Adsorption of Heavy Metals into Contaminated River Sediments in Japan and Thailand Determined by Sequential Leaching Technique Using ICP-MS. *Arabian Journal of Chemistry*, 12, 780–799. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.10.015>.
- Worsfold, P., Townshed, A., Poole, C.F., Miro, M., 2019. *Encyclopedia of Analytical Science*, third ed. Elsevier, London.
- Yang, F., Liu, P., Hao, T., Wu, Y., Ma, S., Hu, Y., Wang, S., and Guo, Z., 2019. Fast-Scan Anodic Stripping Voltammetry for Detection of Pb(II) at Picomolar Level. *Russian Journal of Electrochemistry*, 55, 222–228. <https://doi.org/10.1134/S1023193519020162>.
- Zinoubi, K., Majdoub, H., Barhoumi, H., Boufi, S., and Jaffrezic-Renault, N., 2017. Determination of Trace Heavy Metal Ions by Anodic Stripping Voltammetry Using Nanofibrillated Cellulose Modified Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 799, 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.05.039>.