

ELEKTRODA PASTA KARBON TERMODIFIKASI BENTONIT UNTUK PENENTUAN KADAR ION LOGAM Pb(II) DAN Cd(II) PADA KUBIS UNGU (*Brassica oleracea* L.) SECARA POTENSIOMETRI

Irdhawati*, Ni Kadek Lisa Kristina, I Gusti Agung Gede Bawa

Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Udayana, Jimbaran, Bali,
Indonesia

*Email: irdhawati@unud.ac.id

ABSTRAK: Potensiometri merupakan salah satu teknik analisis yang mampu mendeteksi analit pada kadar sangat rendah. Dalam metode ini, elektroda pasta karbon (EPK) digunakan sebagai elektroda kerja yang dapat dimodifikasi untuk meningkatkan kinerja dalam mendeteksi analit skala *trace level*. Penelitian ini bertujuan untuk meningkatkan sensitivitas EPK dalam pengukuran konsentrasi logam berat Pb(II) dan Cd(II) dalam kubis ungu melalui modifikasi EPK dengan bentonit (EPKB) menggunakan metode potensiometri. Parameter yang dioptimasi adalah komposisi bentonit dalam pasta karbon. Validasi pengukuran meliputi penentuan rentang konsentrasi linier, limit deteksi (LoD), limit kuantisasi (LoQ), akurasi, presisi, dan selektivitas. Hasil penelitian menunjukkan komposisi bentonit optimum sebesar 40% untuk logam Pb(II) dan 45% untuk logam Cd(II). Rentang konsentrasi linier pada pengukuran potensial logam Pb(II) dan Cd(II) menggunakan EPK dan EPKB adalah 5-2000 $\mu\text{g/L}$, dengan nilai LoD dan LoQ penentuan Pb(II) menggunakan EPKB lebih besar dibandingkan EPK dan nilai LoD dan LoQ ion logam Cd(II) menggunakan EPKB lebih kecil dibandingkan EPK. Elektroda kerja EPK dan EPKB memiliki nilai keberulangan yang baik, dengan nilai rasio Horwitz lebih kecil dari 2. Persentase perolehan kembali yang diperoleh berada pada rentang 80-110%. Nilai koefisien selektivitas kurang dari 1. Aplikasi EPKB digunakan dalam penentuan kadar Pb(II) dan Cd(II) dalam sampel kubis ungu (*Brassica oleracea* L.), diperoleh hasil yaitu sampel kubis ungu mengandung logam Pb(II) $(382,10 \pm 0,04)$ mg/kg dan Cd(II) $(510,56 \pm 0,02)$ mg/kg. Kadar logam Pb(II) dan Cd(II) memiliki nilai di atas ambang limit berdasarkan SNI No. 7387:2009 Tentang Limit Maksimum Cemar Logam pada Buah dan Sayur serta Hasil Olahannya untuk logam Pb(II) 0,5 mg/kg dan Cd(II) 0,2 mg/kg.

Kata kunci: potensiometri; bentonit; elektroda pasta karbon (EPK); logam berat; kubis ungu

ABSTRACT: Potentiometry is an analytical technique capable of detecting analytes at very low concentrations. In this method, a carbon paste electrode (CPE) was used as the working electrode and can be modified to enhance its ability to detect analytes at trace levels. The objective of this study was to enhance the sensitivity of the CPE toward the concentration of Pb(II) and Cd(II) by modifying the CPE with bentonite (CPEB) using the potentiometry method. The optimal composition of bentonite in the carbon paste was the key parameter to be optimized. Validation of the measurements included determining the linear concentration range, detection limit (LoD), quantitation limit (LoQ), and assessing accuracy, precision, and selectivity. The results indicated that the optimal bentonite compositions are 40% for Pb(II) and 45% for Cd(II). The linear concentration range for measuring Pb(II) and Cd(II) metal potentials using CPE and CPEB was 5–2000 $\mu\text{g/L}$. The LoD and LoQ values for Pb(II) ion using CPEB were higher than those using CPE, while the LoD and LoQ values for Cd(II) ion using CPEB were lower compared to CPE. The CPE and CPEB working electrodes exhibit

good repeatability, with Horwitz ratios below 2. The recovery percentages obtained were 80–110%. Selectivity coefficient values were less than one. CPEB was used to determine Pb(II) and Cd(II) concentrations in purple cabbage (*Brassica oleracea* L.) sample. Results showed that the purple cabbage sample contained Pb(II) at $(382,10 \pm 0,04)$ mg/kg and Cd(II) at $(510,56 \pm 0,02)$ mg/kg. The levels of Pb(II) and Cd(II) ions exceed the threshold based on SNI No. 7387:2009 concerning the Maximum Limit of Metal Contaminants in Fruits and Vegetables and Their Processed Products, which sets 0.5 mg/kg for Pb(II) and 0.2 mg/kg for Cd(II).

Keywords: potentiometry; bentonite; carbon paste electrode (CPE); heavy metals; purple cabbage.

1. PENDAHULUAN

Pencemar dalam sayuran berasal dari berbagai sumber yang mempengaruhi kualitas dan keamanan pangan. Salah satu sumber utama pencemaran adalah penggunaan pestisida yang berlebihan oleh petani untuk mengendalikan hama dan gulma. Faktor lain adalah polusi udara dan air, yang dapat membawa partikel berbahaya seperti logam berat yang mengendap pada tanaman. Selain itu, proses pengolahan dan penyimpanan yang tidak higienis juga dapat menambah risiko kontaminasi mikroorganisme patogen yang berbahaya, seperti bakteri dan jamur. Semua faktor ini berkontribusi terhadap pencemaran pada sayuran yang dapat mempengaruhi kesehatan konsumen.

Kubis ungu (*Brassica oleracea* L.) adalah sayuran yang banyak dikonsumsi dan ditanam di dataran tinggi, seperti ladang dan pegunungan. Kubis ungu kaya akan vitamin A, C, dan E, namun kualitasnya sangat dipengaruhi oleh kondisi lingkungan yang menunjukkan layak atau tidak untuk dikonsumsi, terutama akumulasi logam berat seperti Pb, Cd, Cu, Hg, dan Zn. Logam Cd biasanya berasal dari debu dan asap kendaraan bermotor serta air dan pupuk yang terkontaminasi, sehingga tanaman dekat jalan raya rentan mengandung logam berat tinggi [1].

Salah satu metode yang dapat digunakan untuk menentukan kadar ion logam adalah teknik potensiometri. Metode potensiometri memiliki keunggulan dari beberapa metode lainnya, diantaranya biaya

analisis yang rendah, dapat digunakan pada larutan yang berwarna dan keruh, waktu analisis yang cepat, akurasi yang baik, permukaan elektroda kerja dapat dimodifikasi sehingga limit deteksi dapat mencapai skala *parts per billion* (ppb) dan selektivitasnya tinggi [2]. Dalam metode potensiometri dilakukan validasi metode untuk menganalisis kemampuan metode menganalisis analit. Validasi metode dapat memberikan tingkat kepercayaan pada hasil analisis. Parameter validasi meliputi akurasi, presisi, linieritas, LoD, LoQ, ketidakpastian pengukuran, dan selektivitas [3, 4]. Koefisien selektivitas perlu dilakukan untuk mengetahui pengaruh ion asing (selain ion target) terhadap hasil pengukuran potensiometri [5].

Metode potensiometri terdiri dari beberapa komponen seperti elektroda kerja, elektroda pembanding, rangkaian jembatan garam dan pengukur tegangan (*voltmeter*). Metode potensiometri sangat sensitif terhadap bahan yang digunakan dalam elektroda kerja. Elektroda kerja yang sering digunakan yaitu platina (Pt), perak (Ag), emas (Au), dan karbon (C). Material elektroda kerja pasta karbon telah digunakan secara luas dalam teknik elektroanalisis karena memiliki keunggulan diantaranya: arus latar yang rendah, rentang potensial lebar dan material inert yang dapat digunakan dengan berbagai jenis sensor [4]. Untuk meningkatkan kinerja elektroda kerja pasta karbon, perlu dilakukan modifikasi permukaan elektroda dengan suatu material sehingga dapat meningkatkan sensitivitas. Modifier yang

dapat digunakan antara lain: eter mahkota (dibenzo 18-crown-6) [6], zeolit [7, 8], kurkumin [9], dan bentonit [10, 11, 12].

Penggunaan bentonit untuk modifikasi elektroda kerja memiliki beberapa keuntungan, yaitu stabilitas kimia yang tinggi, sifat struktural yang terkendali, biaya rendah, dan sifat penyerapan (adsorpsi) yang tinggi, serta dapat digunakan dalam penentuan senyawa organik dan anorganik. Bentonit merupakan mineral aluminium silikat terhidrasi yang memiliki struktur berlapis berskala nano dan situs pertukaran ion yang berjumlah besar. Gugus OH yang terikat dalam silika merupakan bidang dasar dari struktur bentonit. Sifat dan jumlah situs pertukaran ion bergantung pada berbagai faktor seperti ruang interlayer, muatan lapisan dan lokasi muatan lapisan. Pertukaran kation dalam bentonit dipengaruhi oleh komposisi kimia larutan yang kontak dengan bentonit dan juga oleh sifat serta jumlah situs aktifnya. Bentonit banyak digunakan sebagai modifier karena kapasitas pertukaran ion yang tinggi, stabilitas mekanik yang kuat dan luas permukaan yang besar [13].

Kadmium (Cd) merupakan logam berat beracun yang dapat masuk ke rantai makanan melalui tanah, air, dan udara yang tercemar limbah industri, pupuk fosfat, serta aktivitas pertambangan, lalu terakumulasi dalam tanaman pangan seperti padi, gandum, dan sayuran berdaun, maupun pada ikan dan kerang dari perairan tercemar. Logam berat kadmium sering menjadi cemaran logam di lahan pertanian karena berasosiasi dengan penggunaan pupuk fosfat. Selain itu, logam kadmium sudah terdapat di tanah terutama dari erupsi gunung berapi yang berada di dataran tinggi. Logam Cd sangat toksik terhadap makhluk hidup sehingga limit maksimal yang diperbolehkan pada sayuran berada pada level yang sangat rendah. Paparan kronis Cd dapat menimbulkan kerusakan ginjal, osteoporosis, gangguan hati, hipertensi, gangguan reproduksi, serta bersifat karsinogenik sehingga

meningkatkan risiko kanker paru-paru dan prostat [14]. Oleh karena itu, monitoring kandungan logam Cd dalam tanaman sangat penting dilakukan, terutama sayur-sayuran yang ditanam di dataran tinggi, diantaranya kubis ungu.

Berdasarkan uraian di atas maka dalam penelitian ini akan dilakukan analisis ion logam Pb(II) dan Cd(II) dalam sayur kubis ungu dengan metode potensiometri menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi bentonit. Elektroda pasta karbon tanpa modifikasi (EPK) dan termodifikasi bentonit (EPKB) divalidasi dengan beberapa parameter. Selanjutnya EPKB pada kondisi pengukuran optimum digunakan untuk menentukan kadar ion logam Pb(II) dan Cd(II) dalam sampel sayur kubis ungu yang diambil di Pasar Badung karena daerah tersebut merupakan salah satu pasar tradisional terbesar di Bali. Oleh karena itu, perlu dilakukan penelitian untuk menguji kelayakan sayur kubis ungu untuk dikonsumsi.

2. PERCOBAAN

2.1 Bahan dan Peralatan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah KCl, paraffin cair, grafit (Wako), H_2SO_4 (Mallinckrodt), HNO_3 , $Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $K_3Fe(CN)_6$, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, HCl, aseton (Merck), bentonit alam, aquadest, dan sampel kubis ungu yang diperoleh dari Pasar Badung.

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi potensiometer (Trans Instruments), adaptor DC, oven (Mettler), *hand made* elektroda referensi Ag/AgCl (kawat Ag (Nilaco) Ø 0,5 mm, tabung kaca, tutup silikon), kawat platinum (Pt) (Nilaco) Ø 0,5 mm, kawat tembaga, timbangan analitik (Radwag AS220), sel potensiometri, pengaduk magnetik (Beijing Zhongxingweiye Instrument model 79-1), mikropipet 20-200 µL dan 100-1000 µL (Socorex), mortar agate diameter 8 cm, spatula, ayakan 100 mesh, kertas indikator pH universal, dan peralatan gelas.

2.2 Metode

Optimasi Konsentrasi Bentonit dalam Pasta Karbon

Kawat tembaga (Cu) diameter 2 mm dipotong sepanjang 7 cm, dan dimasukkan ke dalam tabung teflon dan disisakan sedikit ruang untuk tempat pasta karbon pada bagian bawah ± 5 mm. Pasta karbon dibuat dari campuran serbuk grafit, paraffin cair, dan bentonit dengan komposisi 30; 35; 40; 45; 50; 55% (b/b) dari berat grafit (berat total 100 mg) dan 35 μ L paraffin cair. Grafit, paraffin cair, dan bentonit dimasukkan dalam mortar agate dan digerus sampai homogen kemudian dimasukkan ke dalam lubang di bagian bawah tabung elektroda kerja secara manual. Setelah itu, permukaan elektroda digosok pada kertas lilin sampai permukaannya halus dan rata. Larutan uji yang digunakan adalah Pb(II) dan Cd(II) konsentrasi 500 μ g/L sebanyak 10,0 mL. Potensial terukur dibuat plot dengan konsentrasi bentonit. Konsentrasi bentonit yang menghasilkan potensial tertinggi digunakan untuk pengukuran selanjutnya. Untuk setiap komposisi bentonit pengukuran diulang sebanyak tiga kali [10].

Rentang Konsentrasi Linier

Pengukuran rentang konsentrasi linier diamati dengan mengukur potensial larutan standar logam dengan variasi konsentrasi dari 5-2000 μ g/L menggunakan elektroda kerja EPK dan EPKB sesuai konsentrasi bentonit optimum pada percobaan sebelumnya, dengan tiga kali pengulangan. Potensial terukur (y) dibuat plot dengan masing-masing konsentrasi larutan (x). Rentang konsentrasi linier adalah rentang konsentrasi larutan yang menghasilkan persamaan garis lurus $y = a + bx$ dengan nilai R^2 yang mendekati 1,00. Nilai a adalah intersep dan b adalah slope [3].

Limit Deteksi (LoD) dan Limit Kuantisasi (LoQ)

Limit deteksi pengukuran merupakan konsentrasi terkecil dan masih

memberikan sinyal analit yang dapat terukur oleh instrument yang berbeda secara signifikan dengan blanko. Limit kuantisasi merupakan jumlah terkecil analit dalam sampel yang mampu memenuhi kriteria cermat dan seksama pada tingkat kepercayaan tertentu dengan respon analitnya 10 kali lebih besar dibanding respon dari sinyal blanko. LoD dan LoQ dapat dihitung dengan Persamaan 1-4 yaitu [3]:

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

$$S_b = \frac{\frac{S_y}{x}}{\sqrt{\sum (\bar{x} - x)^2}}$$

$$y_{LoD} = y_b + 3 S_b$$

$$y_{LoQ} = y_b + 10 S_b$$

Keterangan:

$S_{y/x}$: standar deviasi garis regresi

S_b : standar deviasi kemiringan

y_b : respons blanko

Selanjutnya nilai y_{LoD} dan y_{LoQ} disubsitusi ke dalam persamaan garis regresi linier, sehingga diperoleh nilai x_{LoD} dan x_{LoQ} .

Keberulangan (Presisi)

Pengukuran konsentrasi ion Pb^{2+} dan Cd^{2+} dilakukan sebanyak 10 kali menggunakan elektroda EPKB pada kondisi optimum. Setiap pengukuran masing-masing menggunakan elektroda dan larutan yang berbeda, dan dilakukan pada hari yang berbeda pula.

Selanjutnya, standar deviasi (SD), standar deviasi relatif (RSD), dan koefisien variasi (CV) dihitung. Nilai CV dibandingkan dengan CV Horwitz untuk mendapatkan rasio Horwitz. Hasil pengukuran dinyatakan mempunyai keberulangan yang baik jika rasio Horwitz kurang dari 2. Rasio Horwitz dihitung menggunakan persamaan berikut [15]:

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

$$RSD = \frac{SD}{\bar{x}}$$

$$CV_{hitung} = RSD \times 100\%$$

$$CV_{Horwitz} = 2^{1-(0,5 \log C)}$$

$$\text{Rasio Horwitz} = \frac{CV \text{ hitung}}{CV \text{ Horwitz}}$$

Uji One-Way Analysis of Variance (ANOVA) pada pengukuran Pb dan Cd dilakukan menggunakan elektroda pasta karbon yang tidak dimodifikasi dan dimodifikasi untuk menentukan apakah hasil pengukuran potensial dari EPK dan EPKB berbeda secara signifikan. Nilai *Mean Squares Between Variance* (MSB) dan *Mean Squares Within Variance* (MSW) ditentukan menggunakan persamaan berikut [16]:

$$\begin{aligned} MSB &= \frac{SSB}{k-1} \\ MSW &= \frac{SSW}{N-k} \\ SSB &= \sum_{i=1}^k n_i (\bar{x}_i - \bar{x})^2 \\ SSW &= \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^{n_i} (\bar{x}_{ij} - \bar{x}_i)^2 \\ F_{\text{Hitung}} &= \frac{MSB}{MSW} \\ F_{\alpha} &= \text{Tabel F pada } \alpha = 0,05 \frac{df \text{ MSB}}{df \text{ MSW}} \end{aligned}$$

Persentase Perolehan Kembali (Akurasi)

Persentase perolehan kembali (% *recovery*) dapat ditentukan dengan membandingkan konsentrasi terukur larutan standar dengan adanya matriks sampel dengan konsentrasi larutan standar yang diketahui. Rumus perhitungan untuk % *recovery* adalah sebagai berikut [3, 16]:

$$\% \text{ Recovery} =$$

$$\frac{(\text{konsentrasi sampel} + \text{standar}) - (\text{konsentrasi sampel})}{\text{konsentrasi standar hitung}} \times 100\%$$

Nilai perolehan kembali yang mendekati 100% menunjukkan akurasi hasil yang baik. Menurut *Association of Official Analytical Chemist*, persentase pemulihan yang dapat diterima berkisar antara 80-110% untuk konsentrasi larutan dalam rentang $\mu\text{g/L}$ [17, 18].

Selektivitas

Selektivitas elektroda merupakan perbandingan antara potensial ion target dan potensial larutan campuran yang mengandung ion target dan ion pengganggu

menunjukkan. Konsentrasi ion target bervariasi sementara ion yang mengganggu tetap konstan. Jika ion target adalah Pb^{2+} dan ion yang mengganggu adalah Cd^{2+} , koefisien selektivitas dihitung sebagai berikut:

$$\begin{aligned} \text{Log } K_{\text{Pb,Cd}}^{\text{pot}} &= \frac{E_{\text{Pb}} - E_{\text{Cd}}}{\frac{2,3030}{RT} zF} \\ K_{\text{Pb,Cd}}^{\text{pot}} &= \frac{(e^{\Delta E z_{\text{Pb}}/RT} - 1) a_{\text{Pb}}}{a_{\text{Cd}}^{z_{\text{Pb}}/z_{\text{Cd}}}} \end{aligned}$$

$K_{\text{Pb,Cd}}^{\text{pot}}$ adalah koefisien selektivitas; E_{Pb} adalah potensial ion target Pb; E_{Cd} adalah potensial ion pengganggu Cd; z adalah muatan ion; a_{Pb} dan a_{Cd} adalah aktivitas ion target dan pengganggu; R adalah konstanta gas ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T adalah suhu mutlak (K); dan F adalah konstanta Faraday ($96,5 \text{ kJ mol}^{-1}$). Demikian pula, perhitungan koefisien selektivitas dengan ion Cd sebagai target dan ion Pb sebagai pengganggu. Pengukuran dinyatakan selektif jika nilai koefisien selektivitas kurang dari satu [5].

Analisis Sampel

Sampel kubis ungu dicuci dengan air dan dikeringkan, lalu dipotong kecil-kecil. Potongan kecil sampel dikeringkan di udara terbuka tanpa terkena sinar matahari tersampai layu. Sampel ditimbang dan kemudian dikeringkan dalam oven pengering pada suhu 80°C selama 24 jam dan ditimbang. Sampel dikeringkan kembali dalam oven, didinginkan, dan ditimbang berulang kali sampai diperoleh massa konstan. Selanjutnya, kadar air dalam sampel dihitung.

Sampel kering kemudian dihaluskan dalam mortar. Sebanyak 2 gram sampel yang telah dihaluskan ditimbang dan dimasukkan ke dalam tabung digesti, diikuti dengan penambahan 20 mL *aquaregia*. Campuran kemudian dipanaskan pada *metal block digester* pada suhu 120°C selama 1 jam. Setelah dipanaskan, larutan didinginkan dan disaring. Filtrat yang diperoleh dipindahkan

ke dalam labu ukur 50 mL dan diencerkan dengan air suling hingga tanda [10].

Analisis konsentrasi ion Pb(II) dan Cd(II) dilakukan dengan menggunakan metode adisi standar. Metode adisi standar dipilih karena sampel yang akan diuji merupakan bahan organik alam yaitu sayur sawi segar yang mempunyai komposisi yang kompleks. Dengan metode ini pengaruh matriks sampel dapat dikoreksi, karena matriks dalam sampel sama dengan matriks dalam larutan blanko.

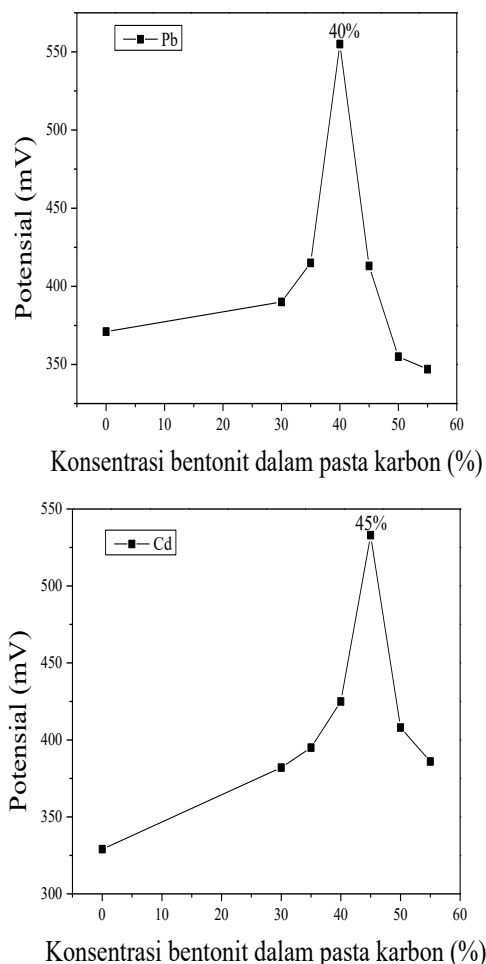
Larutan sampel dan standar hasil digesti dimasukkan ke dalam lima labu ukur 10 mL yang berbeda dengan komposisi larutan yang bervariasi. Sebanyak 2,0 mL larutan sampel dipipet ke dalam masing-masing labu ukur 10,0 mL dan ditambahkan larutan standar 1 mg/L dengan volume yang bervariasi, kemudian diencerkan hingga tanda batas. Potensial untuk setiap larutan diukur. Konsentrasi Pb(II) dan Cd(II) dalam sampel kubis ungu dihitung dengan membuat garis ekstrapolasi garis regresi linier ke sumbu x ($y=0$). Konsentrasi analit dalam sampel adalah $-C_s = C_x$, C_s adalah konsentrasi standar dan C_x adalah konsentrasi logam dalam sampel setelah pengenceran.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Optimasi Konsentrasi Bentonit dalam Pasta Karbon

Konsentrasi optimum bentonit dalam pasta karbon untuk pengukuran ion Pb dan Cd ditunjukkan pada Gambar 1 yang menunjukkan bahwa elektroda pasta karbon (EPK) yang tidak dimodifikasi, dengan konsentrasi bentonit 0%, menghasilkan potensial yang lebih rendah dibandingkan dengan elektroda pasta karbon yang dimodifikasi bentonit (EPKB). Potensial yang diukur untuk ion logam Pb(II) dan Cd(II) masing-masing adalah 371 mV dan 329 mV, menggunakan EPK yang tidak dimodifikasi. Potensial Pb(II) meningkat menjadi 555 mV pada konsentrasi bentonit

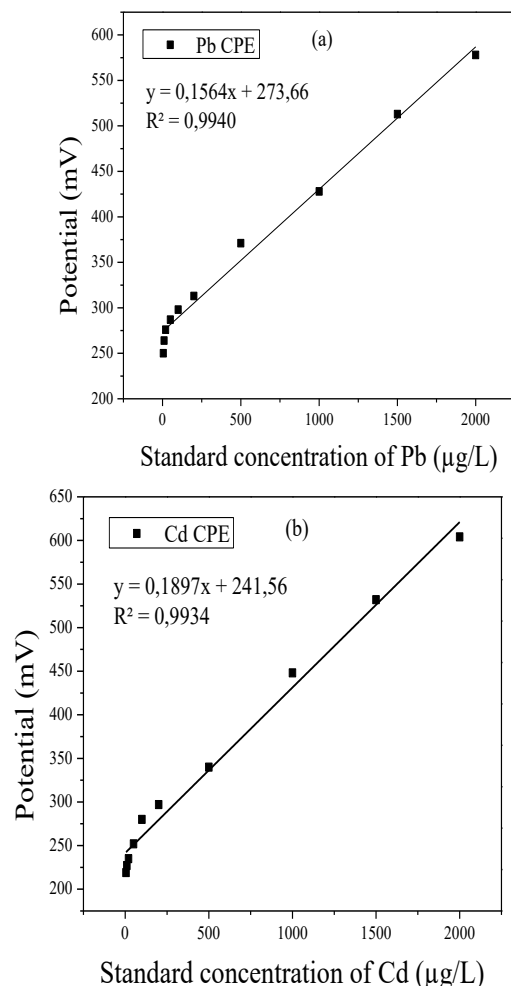
45%, dan 533 mV untuk Cd(II) pada konsentrasi bentonit 45% menggunakan EPKB. Hal ini menunjukkan bahwa penambahan bentonit ke pasta karbon meningkatkan respon potensial dalam pengukuran.



Gambar 1. Hasil Pengukuran Potensial Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Bentonit dengan Konsentrasi Bervariasi untuk Pengukuran Ion Logam Pb(II) dan Cd(II)

Konsentrasi bentonit optimum yang diperoleh dalam pengukuran ion logam Pb(II) dan Cd(II) berbeda. Hal ini disebabkan karena bentonit dalam pasta karbon berikatan dengan logam yang memiliki jari-jari yang berbeda, sehingga konsentrasi bentonit optimum untuk tiap logam juga berbeda. Setelah melewati konsentrasi bentonit optimum, potensial puncak menurun disebabkan jarak partikel ke permukaan elektroda karbon semakin

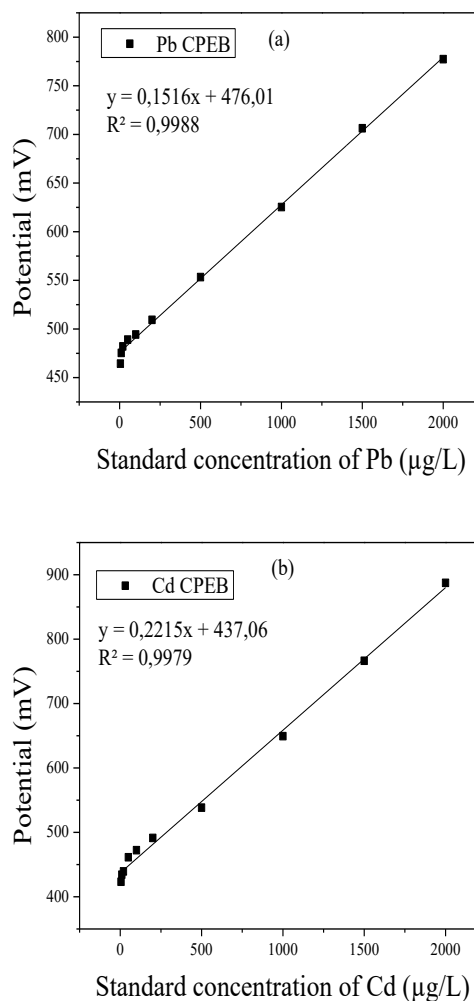
jauh sehingga dapat mengurangi sifat konduktivitas pasta karbon. Bentonit berperan sebagai *modifier* pada pasta karbon yaitu dengan mempercepat penghantaran kation ke permukaan elektroda [7].



Gambar 2. Rentang Konsentrasi Linier 5–2000 μg/L pada Pengukuran Ion Pb(II) (a) dan Cd(II) (b) Menggunakan EPK

Rentang Konsentrasi Linier

Kurva penentuan rentang konsentrasi linier 5–2000 μg/L dalam pengukuran ion Pb(II) dan Cd(II) menggunakan elektroda pasta karbon (EPK) yang tidak dimodifikasi ditunjukkan pada Gambar 2, dan yang termodifikasi bentonit pada Gambar 3.



Gambar 3. Rentang Konsentrasi Linier 5–2000 μg/L pada Pengukuran Ion Pb(II) (a) dan Cd(II) (b) Menggunakan EPKB

Gambar 2 menunjukkan rentang konsentrasi linier 5–2000 μg/L menghasilkan nilai R^2 untuk ion Pb(II) dan Cd(II) masing-masing 0,9940 dan 0,9934 menggunakan elektroda pasta karbon (EPK). Sebagai perbandingan, Gambar 3 menunjukkan bahwa dengan menggunakan elektroda pasta karbon yang dimodifikasi bentonit (EPKB), rentang konsentrasi yang sama menghasilkan nilai R^2 0,9988 untuk Pb(II) dan 0,9979 untuk Cd(II). Nilai R^2 yang diperoleh dengan EPKB lebih mendekati 1, menunjukkan bahwa dalam rentang ini, potensial meningkat secara signifikan dengan peningkatan konsentrasi. Rentang konsentrasi dianggap linier ketika memiliki nilai R^2 mendekati satu [18, 19].

Elektroda pasta karbon yang dimodifikasi bentonit menghasilkan koefisien korelasi yang lebih tinggi dibandingkan dengan elektroda yang tidak dimodifikasi. Ini menunjukkan bahwa penambahan bentonit sebagai *modifier* meningkatkan koefisien korelasi (R^2) dan linearitas. Peningkatan respons potensial dengan meningkatnya konsentrasi analit menunjukkan bahwa konsentrasi berbanding lurus dengan potensial yang dihasilkan, sehingga meningkatkan linearitas pada rentang konsentrasi yang lebih luas. Penentuan rentang konsentrasi linier menggunakan EPKB bertujuan untuk mengetahui pengaruh penambahan *modifier* bentonit pada pengukuran rentang konsentrasi linier. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3, dalam rentang 5–2000 $\mu\text{g/L}$ untuk ion Pb(II) dan Cd(II), potensial meningkat secara proporsional dengan konsentrasi, memberikan hubungan linier antara konsentrasi dan potensial. Oleh karena itu, rentang konsentrasi linier untuk larutan Pb(II) dan Cd(II) standar menggunakan EPKB adalah 5–2000 $\mu\text{g/L}$.

Limit Deteksi (LoD) dan Limit Kuantisasi (LoQ)

Limit deteksi (LoD) dan limit kuantifikasi (LoQ) ditentukan berdasarkan data dari rentang konsentrasi linier. Nilai LoD yang dihitung untuk larutan standar ion Pb(II) dan Cd(II) menggunakan EPK masing-masing adalah 0,064 $\mu\text{g/L}$ dan 0,105 $\mu\text{g/L}$. Sementara itu, nilai LoD untuk ion Pb(II) dan Cd(II) menggunakan EPKB masing-masing adalah 0,066 $\mu\text{g/L}$ dan 0,045 $\mu\text{g/L}$. Walaupun penambahan bentonit sebagai *modifier* menghasilkan LoD yang sedikit lebih tinggi untuk Pb(II) dibandingkan dengan elektroda yang tidak dimodifikasi, namun respons pengukuran potensial meningkat dengan penggunaan *modifier*.

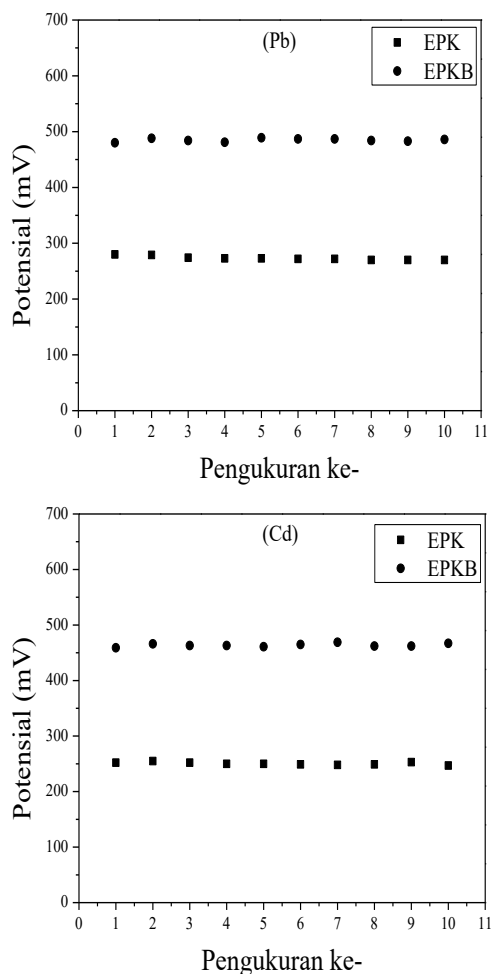
Nilai LoQ yang dihitung untuk larutan standar Pb(II) dan Cd(II) menggunakan EPK masing-masing adalah 0,384 $\mu\text{g/L}$ dan 0,369 $\mu\text{g/L}$, sedangkan nilai

LoQ menggunakan EPKB meningkat menjadi 0,396 $\mu\text{g/L}$ untuk Pb(II) dan menurun menjadi 0,226 $\mu\text{g/L}$ untuk Cd(II). Nilai LoQ yang lebih rendah untuk Cd(II) menggunakan EPKB menunjukkan bahwa elektroda yang dimodifikasi dapat mendeteksi konsentrasi Cd(II) yang lebih rendah dibandingkan dengan elektroda yang tidak dimodifikasi. Sebaliknya, LoQ untuk Pb(II) sedikit meningkat dengan modifikasi bentonite. Namun, respons potensial juga meningkat, menunjukkan peningkatan kinerja elektroda.

Keberulangan (Presisi)

Keberulangan pengukuran ditentukan dengan menggunakan larutan standar logam Pb(II) dan Cd(II) dengan konsentrasi 50 $\mu\text{g/L}$ pada kondisi optimum sebanyak 10 kali pengulangan. Plot antara potensial dan pengulangan pengukuran ditunjukkan pada Gambar 4.

Pengukuran keberulangan pengukuran menghasilkan nilai Rasio Horwitz (HorRat) untuk ion logam Pb(II) dan Cd(II) menggunakan EPK masing-masing 0,156 dan 0,117. Sementara itu, nilai HorRat untuk Pb(II) dan Cd(II) menggunakan EPKB masing-masing adalah 0,070 dan 0,078. Pengulangan yang dapat diterima ditunjukkan oleh nilai HorRat berkisar antara 0-2. Oleh karena itu, pengukuran larutan ion logam standar menggunakan EPKB dengan teknik potensiometri menunjukkan keberulangan yang baik dan memenuhi kriteria yang ditetapkan. Hasil perhitungan statistik untuk menentukan signifikan potensial dalam pengukuran sepuluh kali ditunjukkan pada Tabel 1 dan 2. Nilai F hitung yang diperoleh lebih besar dari nilai F tabel, menunjukkan bahwa penambahan *modifier* pada elektroda kerja menghasilkan perbedaan potensial yang signifikan.



Gambar 4. Pengukuran keberulangan pengukuran Pb(II) dan Cd(II) menggunakan EPK dan EPKB

Persentase Perolehan Kembali (Akurasi)

Penentuan persentase perolehan kembali bertujuan untuk mengukur ketepatan pengukuran instrumen terhadap hasil sebenarnya. Penentuan persentase perolehan kembali dilakukan dengan cara mengukur potensial larutan standar logam Pb(II) dan Cd(II) dengan konsentrasi 100, 200, 300 $\mu\text{g/L}$ dalam larutan sampel sebagai matriks. Persentase perolehan kembali untuk Pb(II) adalah $(98,47 \pm 4,46)\%$ dan untuk Cd(II) adalah $(108,74 \pm 5,16)\%$. Persentase perolehan kembali yang dapat diterima untuk pengukuran analit berada pada rentang antara 80-110%. Oleh karena itu, penentuan larutan standar Pb(II) dan Cd(II) menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi bentonit (EPKB)

dengan teknik potensiometri memenuhi persyaratan dan dapat diterima [17].

Selektivitas

Selektivitas adalah kemampuan metode atau sensor untuk membedakan respons terhadap ion target tertentu dengan adanya ion lain yang berpotensi mengganggu. Pengujian selektivitas dilakukan untuk menentukan sejauh mana metode deteksi atau sensor dapat memberikan respons spesifik terhadap Pb(II) bahkan ketika Cd(II) juga ada, atau sebaliknya. Nilai koefisien selektivitas menunjukkan keakuratan pengukuran ion target meskipun ada ion pengganggu. Hasil pengujian menunjukkan bahwa jika koefisien selektivitas kurang dari 1, maka metode ini lebih selektif terhadap ion target dibandingkan dengan ion pengganggu. Sebaliknya, jika koefisien selektivitas lebih besar dari 1, ion pengganggu berpengaruh signifikan dan metodenya kurang selektif [5].

Koefisien selektivitas yang dihitung untuk ion target Pb(II) pada konsentrasi 500 $\mu\text{g/L}$ dengan adanya Cd(II) pada 500 $\mu\text{g/L}$ sebagai ion pengganggu adalah $(0,50 \pm 0,18)$. Koefisien selektivitas untuk Cd(II) sebagai ion target pada 500 $\mu\text{g/L}$ dengan adanya Pb(II) pada 500 $\mu\text{g/L}$ sebagai ion pengganggu adalah $(0,10 \pm 0,01)$. Berdasarkan hasil tersebut, dapat disimpulkan bahwa pengukuran Pb(II) dengan adanya Cd(II) pada konsentrasi yang sama, dan pengukuran Cd(II) dengan adanya Pb(II) pada konsentrasi yang sama, menunjukkan bahwa ion yang mengganggu tidak mempengaruhi ion target, menunjukkan selektivitas yang baik. Oleh karena itu, penentuan selektivitas larutan standar Pb(II) dan Cd(II) menggunakan EPKB dengan teknik potensiometri memenuhi persyaratan dan dapat diterima.

Analisis Sampel

Analisis ion logam Pb(II) dan Cd(II) pada sampel kubis ungu dilakukan dengan metode potensiometri

Tabel 1. Anova One Way Keberulangan Ion Logam Pb(II) menggunakan EPK dan EPKB

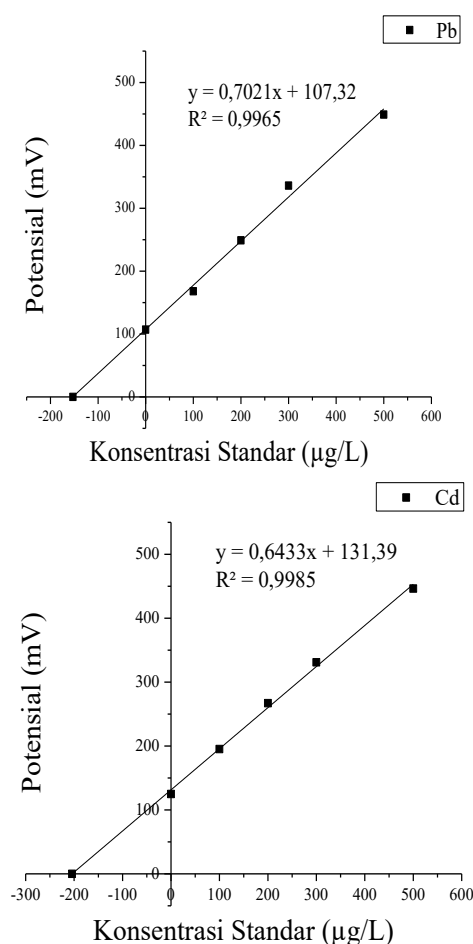
Source of Variation	SS	df	MS	F hitung	F table
Between Groups	223873	1	223873	20665	4,4138
Within Groups	195	18	10,8333		
Total	224068	19			

Tabel 2. Anova One Way Keberulangan Ion Logam Cd(II) menggunakan EPK dan EPKB

Source of Variation	SS	df	MS	F hitung	F table
Between Groups	227271	1	227271	29948	4,4138
Within Groups	137	18	7,5889		
Total	227408	19			

menggunakan elektroda kerja EPKB. Sebelum pengukuran, kadar air sampel kubis ungu diukur dan diperoleh sebesar $(92,34 \pm 2,98)\%$. Sampel kemudian dianalisis menggunakan metode adisi standar dan hasilnya disajikan pada Gambar 5.

Dari persamaan garis yang diperoleh kadar ion logam Pb(II) dan Cd(II) pada sampel kubis ungu masing-masing sebesar $382 \pm 0,04$ mg/kg dan $(511 \pm 0,02)$ mg/kg. Menurut Standar Nasional Indonesia (SNI) No. 7387:2009 tentang Batas Maksimum Cemaran Logam pada Buah dan Sayur serta Hasil Olahannya, untuk logam Pb sebesar 0,5 mg/kg sedangkan untuk logam Cd sebesar 0,2 mg/kg [20]. Kandungan cemaran logam Pb dan Cd pada sampel berada di atas ambang batas yang dianjurkan. Dengan demikian, kadar Pb(II) dan Cd(II) melebihi standar yang telah ditetapkan.



Gambar 5. Kurva Adisi Standar dan Persamaan Garis Linier Hasil Pengukuran Pb(II) dan Cd(II) dalam Sampel Kubis Ungu

4. KESIMPULAN

Penggunaan bentonit yang diaktivasi dengan asam dan digunakan sebagai modifier dalam elektroda pasta karbon menghasilkan potensial yang lebih tinggi dibandingkan dengan EPK yang tidak dimodifikasi. Rentang konsentrasi Pb(II) dan Cd(II) menggunakan EPK dan EPKB adalah 5–2000 µg/L, dengan koefisien korelasi yang lebih tinggi untuk EPKB. LoD dan LoQ menurun dengan EPKB, kecuali untuk Pb(II). Kedua nilai tersebut sedikit meningkat dengan EPKB. Pengujian keberulangan pengukuran menunjukkan nilai rasio Horwitz <2 untuk EPK dan EPKB, menunjukkan keberulangan yang baik. Persentase perolehan kembali berada dalam rentang yang dapat diterima yaitu 80-110%, dengan nilai koefisien selektivitas di bawah 1. Oleh karena itu, teknik potensiometri menggunakan EPKB sebagai elektroda kerja dapat menentukan konsentrasi Pb(II) dan Cd(II) pada sampel kubis ungu. Konsentrasi ion Pb(II) dan Cd(II) dalam sampel kubis ungu melebihi limit yang diizinkan.

5. DAFTAR PUSTAKA

- [1] Widaningrum, Miskiyah, & Suismono. 2007. Bahaya Kontaminasi Logam Berat dalam Sayuran dan Alternatif Pencegahan Cemarannya. *Buletin Teknologi Pascapanen Pertanian*. 3(1): 16-27
- [2] Day, R. A. and Underwood, A. L. 2002. *Analisis Kimia Kuantitatif*, 6th Ed. Erlangga. Jakarta
- [3] Miller, J. N., & Miller, J. C. 2010. *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. Pearson Education Limited. London
- [4] Wang, J. 2006. *Analytical Electrochemistry 3rd Edition*. Wiley. New York <https://doi.org/10.1002/0471790303.fmatter>
- [5] Umezawa, Y., Buihmann, P., Umezawa, K., Tohda, K., & Amemiya, S. 2000. Potentiometric Selectivity Coefficients of Ion-Selective Electrodes. *Pure and Applied Chemistry*. 72(10): 1851-2082
- [6] Irdhawati, I., Wijana, A. J. Y. A., Sahara, E., & Manurung, M. 2023. Carbon Paste Electrode Modified by Dibenzo 18-crown-6 for the Determination of Pb in Carrot Using Differential Pulse Voltammetry. *Journal of the Turkish Chemical Society, Section A: Chemistry*. 10(4): 941–952 <https://doi.org/10.18596/jotesa.1120078>
- [7] Irdhawati, I., Suyanto, H., & Andani, P. Y. 2017. Zeolite-Modified Carbon Paste Electrode for Determination of Copper Using Anodic Stripping Voltammetry Method, *ALCHEMY Jurnal Penelitian Kimia*. 13(1): 1-16 <https://doi.org/10.20961/alchemistry.v13i1.1808>
- [8] Irdhawati, Esati, N. K., & Suyanto, H. 2016. Analisis Logam Cd (II) dengan Metode Voltametri Pelucutan Anodik Menggunakan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Zeolit Alam. *Cakra Kimia (Indonesian E-Journal of Applied Chemistry)*. 4(2): 94-102
- [9] Hastuti, S., Masykur, A., & Apriliani, R. 2012. Penggunaan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Kurkumin untuk Analisis Timbal (II) Secara Stripping Voltammetry. *Jurnal Ekosains*. 4(1): 20-24
- [10] Irdhawati, I., Titasia, N. K. N., & Sahara, E. 2021. Voltametri Pelucutan Anodik Menggunakan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Bentonit untuk Penentuan Kadar Ion Cd(II) dalam Sayur Sawi Putih. *Jurnal Riset Kimia*. 12(2): 166-176 <https://doi.org/10.25077/jrk.v12i2.417>
- [11] Irdhawati, I., Saraswati, N. P. G. W., Sahara, E., & 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://doi.org/10.20961/alchemy.21.1.80131.82-93>
- [12] Irdhawati, I., Inur, E., Mawarni, I., Yotirani, A. J., Wijana, A., Sitio, S., Putu, N., Saraswati, G. W., & Sahara, E. 2020. Activated Bentonite Modified-Carbon Paste Electrode <https://academic.oup.com/jaoac/article/89/4/1095/5657708> for Determination The Level of Copper Ion (Cu 2+) in Tomato. *Aceh Int. J. Sci. Technol.* 9(3): 177–186
<https://doi.org/10.13170/17856>
- [13] Sajid, M. 2018. Bentonite-modified Electrochemical Sensors: A Brief Overview of Features and Applications. *Ionics*. 24(1): 19–32
<https://doi.org/10.1007/s11581-017-2201-z>
- [14] Satarug, S., Gobe, G. C., Vesey, D. A., & Phelps, K. R. 2020. Cadmium and Lead Exposure, Nephrotoxicity, and Mortality. *Toxics MDPI*. 8(4): 1–42
<https://doi.org/10.3390/toxics8040086>
- [15] Horwitz, W., & Albert, R. 2006. The Horwitz Ratio (HorRat): A Useful Index of Method Performance with Respect to Precision. *Journal of AOAC International*. 89(4): 1095–1109
<https://academic.oup.com/jaoac/article/89/4/1095/5657708>
- [16] Seltman, H. J. 2012. *Experimental Design and Analysis*. Carnegie Mellon University. Pittsburgh
- [17] Association of Official Analytical Chemists (AOAC). 2016. Guidelines for Standard Method Performance Requirements *AOAC International*. Gaithersburg
- [18] Association of Official Analytical Chemists (AOAC). 1998. Peer-Verified Method Program Manual Policies and Procedures. *AOAC International*. Gaithersburg
- [19] Harvey, D. 2000. *Modern Analytical Chemistry*. McGraw-Hill Higher Education. New York
- [20] Badan Standarisasi Nasional. 2009. SNI:7383 *Batas Maksimum Cemaran Logam Berat dalam Pangan*. BSN. Jakarta