

OPTIMASI PARAMETER TEKNIK *SQUARE WAVE VOLTAMMETRY* DENGAN ELEKTRODA GRAFIT FAN PENERAPANNYA PADA ANALISIS KLOORIN BEBAS DALAM AIR CUCIAN BERAS BERPEMUTIH

Fenly Arismaya, Siswoyo*, Asnawati

Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam,
Universitas Jember (UNEJ)

*E-mail: siswoyo@unej.ac.id

Received 20 October 2018

Accepted 20 December 2018

Abstrak

Klorin (OCl^-) merupakan bahan kimia berbahaya bagi kesehatan manusia, yang kadang digunakan sebagai bahan pemutih beras. Oleh sebab itu dilakukan upaya analisis Klorin menggunakan teknik *Square Wave Voltammetry*. Penelitian ini melakukan optimasi pengaturan parameter (konsentrasi larutan elektrolit, pH, dan *sampling time*) dan karakterisasi metode kerja dari teknik *Square Wave Voltammetry*, sehingga teknik ini dapat diaplikasikan untuk analisis klorin bebas (OCl^-) dalam air cucian beras berpemutih. Variasi konsentrasi larutan elektrolit yang diterapkan dalam penelitian ini adalah 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 M. Variasi pH yang diterapkan pada pH 7, 8, 9, 10, 11, dan 12. Variasi *sampling time* yang diterapkan adalah 5, 10, 15, dan 20 milisekon. Berdasarkan hasil penelitian yang diperoleh, konsentrasi larutan elektrolit optimum pada konsentrasi 0,15 M, pH optimum pada kondisi pH 9, dan *sampling time* optimum adalah 10 milisekon. Hasil karakterisasi kinerja metode pada teknik *Square Wave Voltammetry* yang telah dioptimasi ini menghasilkan linieritas 0,9885, limit deteksi sebesar 9,563 ppm, dan nilai koefisien variasi sebesar 4,09%. Hasil pengukuran konsentrasi klorin bebas (OCl^-) dengan teknik *Square Wave Voltammetry* yang telah dioptimasi adalah senilai 30,125 ppm. Pengaturan tiga parameter tersebut berpengaruh terhadap bentuk dan ketinggian puncak voltamogram yang dihasilkan.

Kata Kunci: *Square Wave Voltammetry*, Optimasi Parameter, Klorin bebas, Beras Berpemutih.

Abstract

Chlorine (OCl^-) is hazardous chemical material for human health, that sometimes used as bleach of rice. Therefore, Chlorine analysis is done using Square-Wave Voltammetry technique. This research shows optimization of parameters setting (concentration of electrolyte solution, pH, and sampling time) and characterization of work method of Square-wave Voltammetry technique, so this technique can be applied for free chlorine (OCl^-) analysis. The concentration variation of electrolyte solution applied in this study was 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 M. Variation of pH applied to 7, 8, 9, 10, 11, dan 12. The sampling time variation applied was 5, 10, 15, and 20 milliseconds. Based on the result of the research, the optimum concentration of electrolyte solution at 0,15 M, the optimum pH at pH 9, and optimum sampling time is 10 milisecond. The result of characterization of method performance on this optimized Square-wave Voltammetry technique yields linearity 0,9885, detection limit equal to 4,09%. The result of measurement of free chlorine (OCl^-) concentration with the optimized technique of Square-wave Voltammetry is 30,125 ppm. The arrangement of three parameters influences the shape and height of the resulting voltammogram peak.

Keywords: *Square Wave Voltammetry, Parameters Optimazion, Free Chlorine, Bleaching Rice.*

Pendahuluan

Klorin merupakan bahan pengoksidasi kuat sehingga kerap dimanfaatkan sebagai zat pemutih dan desinfektan. Klorin memiliki beberapa bentuk spesi kimia jika berada pada kondisi berair, meliputi bentuk diatomik berupa gas (Cl_2), asam hipoklorit (HOCl), maupun dalam bentuk ion hipoklorit (OCl^-). Ketiga bentuk spesi kimia klorin itu disebut sebagai klorin bebas. (Pathiratne *et al.*, 2007). Klorin dikatakan sebagai agen pemutih yang cukup efisien dan murah, sehingga sering digunakan sebagai zat pemutih bahan makanan terutama pada beras. Klorin dapat berpotensi menjadi bersifat toksik dan menimbulkan efek karsinogenik bagi kesehatan manusia, karena sifatnya yang sangat reaktif sehingga berkemungkinan menghasilkan senyawa berbahaya yang tidak diinginkan (Hasan, 2006).

Metode-metode analisis yang pernah digunakan untuk penentuan klorin bebas ini diantaranya metode kolorimetri DPD dan iodometri. Kedua metode ini namun memiliki kekurangan, yaitu kurang teliti sebab reaksi antar pereaksi kurang spesifik, membutuhkan volume sampel yang banyak, dan responnya lambat (Imamkhasani, 1993). Reagen DPD yang digunakan pada metode ini juga bersifat toksik bagi lingkungan (Kodera *et al.*, 2004). Analisis kuantitatif elektrokimia mulai mendapat banyak perhatian para peneliti untuk deteksi Klorin bebas karena memiliki metode yang cepat, peralatan yang digunakan terjangkau, dan terbebas dari penggunaan reagen yang membahayakan lingkungan (Heller, 1946 “dalam” Kodera *et al.*, 2004).

Teknik *square-wave voltammetry* merupakan salah satu jenis analisis elektrokimia yang dikenal memiliki tingkat sensitivitas yang paling tinggi diantara teknik *voltammetry* lainnya (Scholz, 2010).

Teknik ini memiliki beberapa parameter yang perlu dioptimasi guna meningkatkan karakterisasi metode kerjanya. Parameter tentu berpengaruh terhadap hasil analisis menggunakan teknik ini. Parameter tersebut meliputi parameter konsentrasi elektrolit, pH, dan *sampling time*. Teknik *square-wave voltammetry* yang telah dioptimasi ini diharapkan mampu diaplikasikan untuk analisis klorin bebas dalam sampel air cucian beras berpemutih.

Metode Penelitian

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi alat gelas, neraca analitik, kertas saring, batang pengaduk, pH meter, *magnetic stirrer* dan anak *stirrer*, elektroda kerja grafit pensil, elektroda referensi Ag/AgCl, *counter-electrode* platina, botol semprot, corong, *ice bath*, statif, AMEL Potensiostat, satu set *computer*, kabel, dan *ball pipet*.

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini meliputi beras putih, aquademin, aquades, alumina, KNO_3 ($\geq 99.0\%$) (Merck), $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ (67-75%) (Merck), Na_2CO_3 (99.9%) (Merck), NaOH ($\geq 99\%$) (Merck), KIO_3 (99.7%) (Reidel-de Haen), KI ($\geq 99.5\%$) (Merck), H_2SO_4 (95-97%) (Merck), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($>99\%$) (Puslit Kimia Lipi), dan amilum (Merck).

Prosedur Penelitian

Standarisasi Larutan NaOCl induk

Pembuatan larutan NaOCl dilakukan dengan mereaksikan larutan $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ dengan Na_2CO_3 yang dilarutkan dalam aquademin. Larutan ini kemudian disaring dan filtratnya diambil. Filtrat ini selanjutnya distandarisasi dengan metode titrasi iodometri.

Preparasi sampel positif

Sampel yang digunakan adalah sampel beras berpemutih yang ditambahkan secara manual dengan cara penyemprotan zat pemutih berupa larutan NaOCl 150 ppm. Beras yang sudah disemprot tersebut diangin-anginkan selama 3-4 jam. Beras ini kemudian dilarutkan dalam aquademin 50 mL, dikocok kuat dan didiamkan selama ± 1 jam. Campuran disaring dan diambil filtrat air cucian berasnya. Filtrat ini dibiarkan selama 2 hari untuk memisahkan fasa amilum dari fasa cairnya. Filtrat yang terbebas dari amilum ini selanjutnya diambil 10 mL kemudian diencerkan dalam 25 mL aquademin untuk dianalisis.

Preparasi elektroda kerja

Elektroda kerja yang digunakan pada penelitian ini adalah berbahan baku batang grafit isi pensil (Karbon) dengan diameter 2 mm dan panjang sekitar 3-5 cm. Batang grafit di gosok dengan amplas ukuran 1000 mess, kemudian digosok kembali dengan cairan alumina. Batang grafit selanjutnya direndam dalam aquademin selama 10-15 menit lalu dibilas dengan aquademin. Batang grafit dibiarkan kering pada suhu ruang. Permukaan samping batang dilapisi dengan lem *araldite* dan ditunggu hingga kering. Elektroda batang grafit tersebut kemudian dipasangkan pada sel voltametri. Sel voltametri sendiri terdiri dari tiga buah elektroda, meliputi elektroda Grafit pensil (elektroda kerja/WE), elektroda Ag/AgCl (elektroda referensi), dan elektroda kawat platina (elektroda bantu/CE).

Optimasi Parameter Teknik Square-Wave Voltammetry

Larutan analit yang digunakan pada tahap optimasi ini adalah larutan NaOCl 50 ppm yang dilarutkan dalam 50 mL larutan elektrolit KNO₃. Larutan analit ini selanjutnya dipasangkan pada sel voltametri dan dilakukan *scan* arus dengan teknik *Square Wave Voltammetry*. Optimasi konsentrasi elektrolit

menggunakan variasi konsentrasi elektrolit (0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25) M. Larutan elektrolit yang digunakan adalah larutan KNO₃. Optimasi pH menggunakan variasi pH 7, 8, 9, 10, 11, dan 12. Pengkondisian pH larutan dibuat dengan menambahkan larutan NaOH 0,0001 M secara perlahan hingga dicapai pH yang diinginkan. Optimasi *sampling time* menggunakan variasi (5, 10, 15, 20) milisekon.

Karakterisasi Metode Kerja

Karakterisasi metode kerja dilakukan dengan menerapkan hasil ketiga parameter optimum (konsentrasi elektrolit, pH, dan *sampling time* optimum) pada analisis larutan NaOCl 50 ppm menggunakan teknik *Square Wave Voltammetry*. Karakterisasi metode kerja yang diterapkan meliputi linieritas, presisi, dan limit deteksi. Teknik *Square Wave Voltammetry* yang telah dikarakterisasi digunakan pada aplikasi analisis klorin bebas (OCl⁻) pada air cucian beras berpemutih.

Linieritas diperoleh dari nilai koefisien determinasi (R^2) yang didapat dari persamaan garis lurus yang diperoleh dari kurva kalibrasi. Bentuk kurva kalibrasi ditunjukkan sebagai berikut:

$$y = bx + a ; R^2 = 1$$

Nilai presisi dihitung dan dinyatakan dengan koefisien variasi dengan rumus:

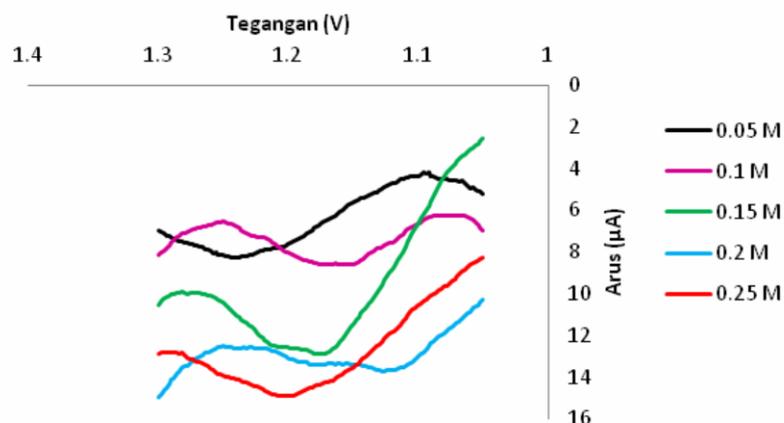
$$KV = Sb/y' \times 100\%$$

Nilai limit deteksi ditentukan dengan rumus seperti berikut: $LOD = 3Sb/b$

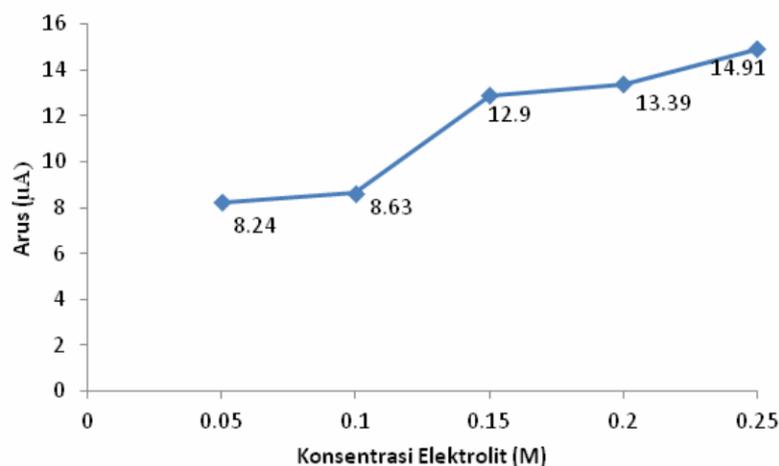
Hasil Penelitian

Optimasi Konsentrasi Elektrolit

Larutan elektrolit pendukung adalah larutan medium penghantar transfer muatan elektron yang dihasilkan dari proses redoks (Sari, 2012). Pergerakan elektron terekam sebagai puncak arus yang ditampilkan dalam bentuk voltammogram. Hasil voltammogram dikatakan bagus jika menghasilkan puncak yang kenaikannya signifikan dan membentuk puncak yang mengerucut (tajam) (Sulfani, 2014).



Gambar 1. Hasil voltamogram optimasi konsentrasi larutan elektrolit KNO_3 pada larutan standar NaOCl 68,92 ppm dengan kondisi pH 9.



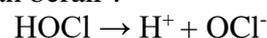
Gambar 2. Grafik nilai puncak arus yang diperoleh dari Optimasi Konsentrasi Larutan Elektrolit KNO_3

Berdasarkan Gambar 1 menunjukkan bentuk puncak arus yang dihasilkan pada konsentrasi 0,15 M juga menunjukkan puncak yang tajam dibandingkan dengan keempat puncak arus konsentrasi lainnya.. Gambar 2 menunjukkan bahwa pada konsentrasi 0,15 M ini mengalami kenaikan puncak arus yang paling besar, dengan selisih kenaikannya sebesar 5,2 μA . Oleh sebab itu 0,15 M dipilih sebagai konsentrasi larutan elektrolit optimum. Artinya pada konsentrasi inilah kinerjanya paling baik, karena mampu mentransfer jumlah elektron dengan jumlah yang drastis. Konsentrasi larutan elektrolit

berpengaruh terhadap intensitas nilai puncak yang dihasilkan. Konsentrasi yang semakin meningkat juga diikuti dengan peningkatan nilai puncak arus yang dihasilkan.

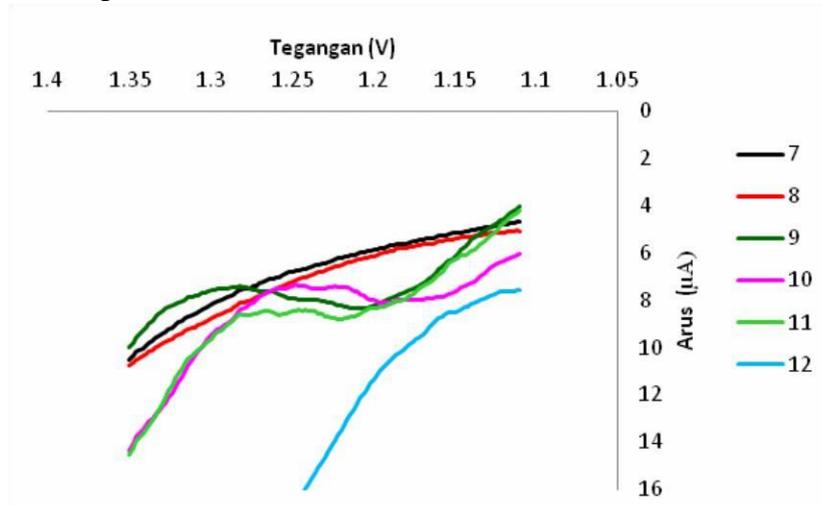
Optimasi pH

Pengkondisian pH perlu dilakukan dalam penelitian ini karena berpengaruh pada pergeseran kesetimbangan ionisasi OCl^- dalam larutan berair. Berikut ini adalah reaksi kesetimbangan ion OCl^- dalam larutan berair :



Spesi analit HOCl cenderung terbentuk ketika larutan cenderung bersifat asam, sedangkan spesi analit OCl^- akan cenderung terbentuk pula ketika larutan

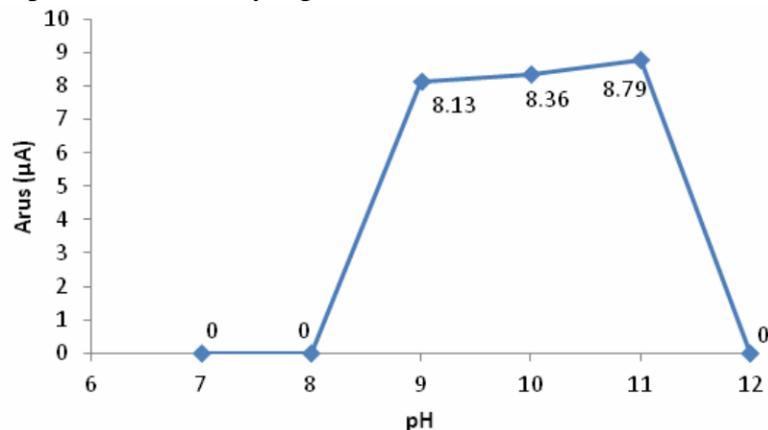
bersifat basa (Pathiratne *et al.*, 2007). Namun dalam analisis pada penelitian ini harus dalam bentuk spesi OCl^- agar bisa teroksidasi.



Gambar 3. Hasil voltamogram optimasi pH pada larutan standar NaOCl 68,92 ppm dalam larutan elektrolit KNO_3 0,15 M.

Gambar 3 menunjukkan hasil voltammogram dari optimasi pH pada rentang pH 7, 8, 9, 10, 11, dan 12. Arus yang dihasilkan pada pH 7 dan 8 tidak menunjukkan puncak arus analit disebabkan larutan masih cenderung bersifat asam (jumlah proton H^+ masih lebih dominan), sehingga kesetimbangan reaksi OCl^- masih cenderung bergeser kearah reaktan (HOCl). Puncak arus mulai muncul pada pH 9 hingga 11 dengan intensitas nilai puncak arus yang

meningkat seiring dengan kenaikan nilai pH. Hal ini disebabkan terjadi pengurangan jumlah H^+ akibat peningkatan jumlah ion OH^- dari NaOH sehingga meningkatkan jumlah analit OCl^- dalam larutan. Puncak arus OCl^- pada kondisi pH 12 sudah tidak terlihat akibat penambahan NaOH yang berlebihan. Dapat disimpulkan pengkondisian pH larutan berpengaruh terhadap pembentukan puncak arus analit OCl^- .



Gambar 4. Grafik nilai puncak arus yang diperoleh dari Optimasi pH.

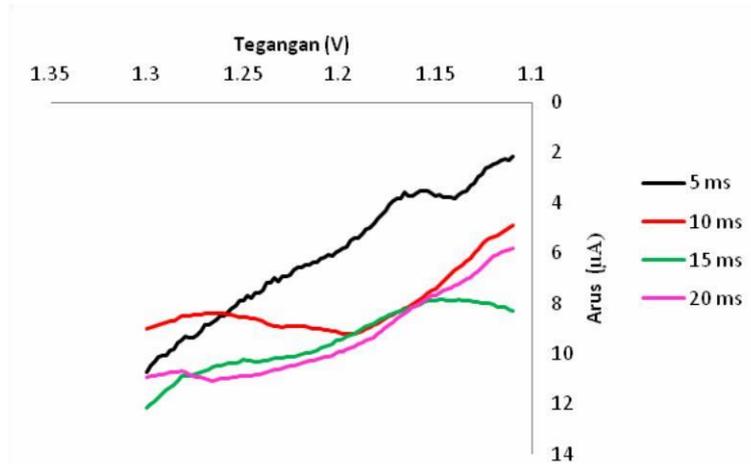
Berdasarkan Gambar 3 menunjukkan bahwa puncak arus pada pH 9 memiliki

bentuk yang tegas dan jelas dibandingkan keempat variasi pH lainnya. Puncak arus

yang dihasilkan pada pH 9 juga terlihat menghasilkan selisih kenaikan yang paling besar, dengan nilai kenaikan sebesar 8,71 μA (Gambar 4). Oleh sebab itu pH 9 ditetapkan sebagai pH optimum.

Optimasi Sampling Time

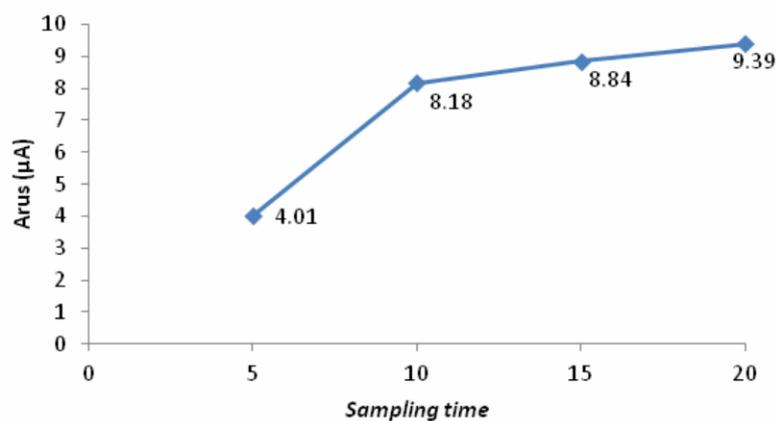
Sampling time merupakan salah satu parameter yang cukup penting dalam analisis voltametri gelombang persegi. *Sampling time* dapat mempengaruhi waktu penyapuan pembacaan arus.



Gambar 5. Hasil voltamogram optimasi *Sampling time* pada larutan standar NaOCl 68,92 ppm dalam larutan elektrolit KNO_3 0,15 M pada kondisi pH 9.

Gambar 5 tersebut menunjukkan bahwa pada *sampling time* 5 milisekon menunjukkan pergeseran puncak akibat penyapuan arusnya yang paling cepat, dan juga menghasilkan puncak arus yang nilainya kecil. Waktu penyapuan arus yang terlalu cepat diduga menyebabkan tidak

banyak jumlah analit OCl^- yang teroksidasi sehingga menghasilkan nilai puncak arus yang kecil. Namun waktu pembacaan arus yang lama dapat menyebabkan kelandaian puncak, sehingga menghasilkan puncak arus yang lebar seperti puncak arus pada *sampling time* 15 dan 20 milisekon.



Gambar 6. Grafik nilai puncak arus yang diperoleh dari Optimasi *Sampling time*.

Berdasarkan Gambar 5 menunjukkan bahwa puncak arus pada *sampling time* 10 milisekon memiliki bentuk yang tegas dan jelas dibandingkan keempat variasi

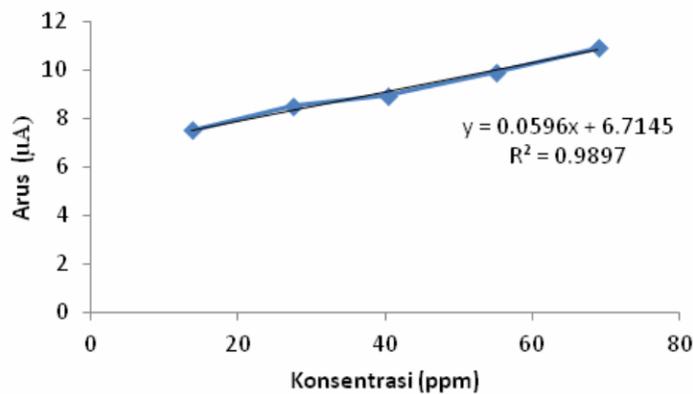
sampling time lainnya. Dan menghasilkan puncak arus yang selisih kenaikannya yang paling besar (Gambar 6). Oleh sebab itu

sampling time 10 milisekon ditetapkan sebagai *sampling time* optimum.

Karakterisasi Metode Kerja

Karakterisasi metode kerja yang dilakukan pada penelitian ini adalah linieritas, limit deteksi, dan presisi. Linieritas diperoleh dari nilai koefisien determinasi dari kurva kalibrasi (R^2). Hasil linieritas yang diperoleh adalah $R^2 =$

0,9897. Nilai limit deteksi diperoleh juga dari persamaan garis pada kurva kalibrasi. Limit deteksi yang diperoleh pada penelitian ini adalah 9,563 ppm (mg/L). Berikut adalah hasil perolehan kurva kalibrasi dari variasi larutan standar OCl^- :

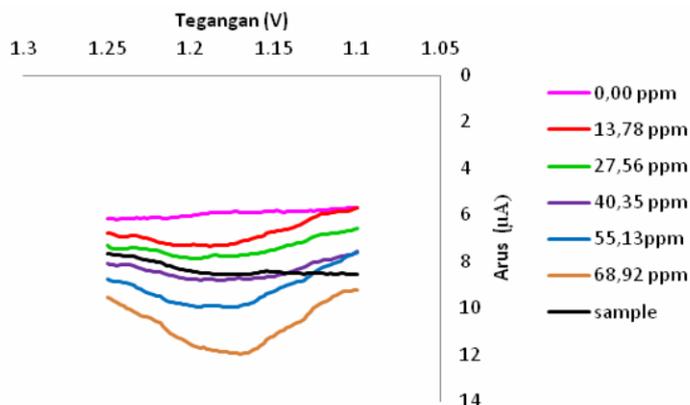


Gambar 7. Kurva kalibrasi larutan standar analit OCl^-

Nilai presisi diperoleh dari pengukuran secara berulang dari kelima larutan standar pada kurva kalibrasi, dan dinyatakan dengan nilai koefisien variasi (KV). Hasil koefisien variasi penelitian ini adalah sebesar 4,09%. Nilai persen ini masih dapat diterima karena nilainya kurang dari batas koefisien variasi yang ditetapkan (7,58 – 5,36%) (Anonim, 2018).

Aplikasi Penentuan Klorin Bebas pada Air Cucian Beras Berpemutih

Hasil optimasi parameter dari teknik *Square Wave Voltammetry* diterapkan untuk penentuan analisis klorin bebas dalam air cucian beras sampel beras yang berpemutih. Hasil optimasi parameter konsentrasi elektrolit optimum adalah 0,15 M, pH optimum pada pH 9, dan *sampling time* optimum pada 10 ms.



Gambar 8. Hasil pengukuran OCl^- pada sampel air cucian beras berpemutih yang dibandingkan dengan dengan kurva kalibrasi larutan standar OCl^- .

Hasil rata-rata puncak arus voltamogram sampel yang diperoleh adalah 8,51 μA dan puncak potensial OCl^- pada sampel adalah 1,173 V. Hasil

konsentrasi OCl^- pada sampel yang terkandung dalam sampel beras berpemutih didapatkan sebesar 30,125 ppm.

Kesimpulan

Nilai konsentrasi elektrolit KNO_3 , pH, dan *sampling time* optimum yang diperoleh dari penelitian ini yakni pada konsentrasi 0,15 M, pH 9, dan *sampling time* 10 ms. Teknik *Square wave Voltammetry* yang telah dioptimasi menunjukkan nilai linieritas yang baik yaitu 0,9885, sehingga metode ini dapat diterima. Limit deteksi ion hipoklorit (OCl^-) yaitu 9,563 ppm. Nilai koefisien variasi yaitu 4,09%, sehingga metode ini memiliki tingkat ketelitian yang cukup baik.

sebagai Indikator Asam Askorbat, *Skripsi*, Depok; Universitas Indonesia.

Scholz, F, 2010, *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*. New York; Spinger Verlag Berlin Heidelberg.

Sulfani, A, 2014, Modifikasi Elektroda Pasta Karbon menggunakan Kitosan untuk Analisis Ion Cd^{2+} dengan Ion Pengganggu Mn^{2+} dan Ni^{2+} secara Cyclic Stripping Voltammetry, *Journal of Chemistry*, 3(3); 9-20.

Daftar Pustaka

- Anonim, 2018, Guidelines for Validation of Analytical Methods for Agricultural Pesticide Active Ingredients and Products, www.hse.gov.uk/biocides/copr/pdfs/validation.pdf, Diakses Mei 21. 2018.
- Hasan, A. 2006. Dampak Penggunaan Klorin. *Jurnal Teknik Lingkungan*, 7(1): 90 – 96.
- Imamkhasani, S. dan W. T. Wahyuni, 1993, *Proceeding Seminar Nasional Kimia dan Pembangunan*. Bandung; Himpunan Kimia Indonesia.
- Kodera, F, S. Kishioka, M. Umeda, dan A. Yamada, 2004, Electrochemical Detection of Free Chlorine Using Anodic Current, *Journal of Applied Physics*, 43 (7A); 913-914.
- Pathiratne, K.A.S., S.S Skandaraja, dan E.M.C.M Jayasena, 2007, Linear Sweep Voltammetric Determination of Free Chlorine in Waters Using Graphite Working Electrodes, *Journal of Natural and Science*, 36 (I); 25 31.
- Sari, W. P, 2012, Sintesis dan Karakterisasi Zeloit Sintetik pada Zeolit Modified Electrode (ZME)