

PENGARUH *SUPPORTING ELECTROLYTE* TERHADAP DETEKSI ION LOGAM Cr(VI) MENGGUNAKAN PLE TERMODIFIKASI LAPISAN TIPIS PERAK DENGAN METODE VOLTAMMETRI

The Influence of Supporting Electrolyte on the Detection of Cr(VI) Metal Ions Using PLE Modified with a Thin Silver Layer by the Voltammetry Method

Nella Aulia Putri & Trisna Kumala Sari

Universitas Negeri Padang

trisna.kumala.s@fmipa.unp.ac.id

Article Info:

Submitted:	Revised:	Accepted:	Published:
Mar 25, 2025	Apr 9, 2025	Apr 21, 2025	Apr 26, 2025

Abstract

Chromium (VI) ions are recognized for their toxicity, mutagenicity, and carcinogenic properties, posing significant risks to both human health and the environment. This study aims to optimize the conditions of supporting electrolytes for the electrochemical detection of Cr(VI) ions using a Pencil Lead Electrode (PLE) modified with a thin layer of silver (Ag/PLE). Employing cyclic voltammetry, we investigated the modification of the PLE and analyzed the effects of varying supporting electrolytes on the detection sensitivity of Cr(VI) ions. Our findings indicate that a 0.1 M HNO₃ solution serves as the optimal supporting electrolyte, with oxidation and reduction potentials recorded at +1.4287 V and +0.3906 V, respectively. The observed differences in the sensitivity of Cr(VI) detection can be attributed to the varying diffusion rates of the analyte across the electrode surface.

This study presents a straightforward, sensitive, and cost-effective electrochemical method for detecting Cr(VI) ions, offering significant implications for environmental monitoring and public health safety. By enhancing detection methodologies, this research contributes to the broader discourse on mitigating the adverse effects of hazardous metal ions in ecological systems.

Keywords: Cr(VI); Pencil Lead Electrode; Silver Thin Layer; Supporting Electrolyte; Cyclic Voltammetry

Abstrak: Ion kromium (VI) dikenal karena sifatnya yang toksik, mutagenik, dan karsinogenik, sehingga menimbulkan risiko signifikan bagi kesehatan manusia dan lingkungan. Penelitian ini bertujuan untuk mengoptimalkan kondisi elektrolit pendukung dalam pendeteksian elektrokimia ion Cr(VI) menggunakan Elektroda Pensil (PLE) yang dimodifikasi dengan lapisan tipis perak (Ag/PLE). Dengan menggunakan voltametri siklik, kami menyelidiki modifikasi PLE dan menganalisis pengaruh variasi elektrolit pendukung terhadap sensitivitas deteksi ion Cr(VI). Hasil penelitian menunjukkan bahwa larutan HNO₃ 0,1 M merupakan elektrolit pendukung optimal, dengan potensial oksidasi dan reduksi masing-masing tercatat pada +1,4287 V dan +0,3906 V. Perbedaan sensitivitas deteksi Cr(VI) yang diamati disebabkan oleh variasi laju difusi analit di permukaan elektroda. Studi ini menyajikan metode elektrokimia yang sederhana, sensitif, dan hemat biaya untuk mendeteksi ion Cr(VI), dengan implikasi penting bagi pemantauan lingkungan dan keselamatan kesehatan masyarakat. Dengan menyempurnakan metodologi deteksi, penelitian ini berkontribusi pada wacana yang lebih luas mengenai mitigasi efek buruk ion logam berbahaya dalam sistem ekologi.

Kata kunci: Cr(VI); Elektroda Pensil; Lapisan Tipis Perak; Elektrolit Pendukung; Voltametri Siklik

PENDAHULUAN

Kromium merupakan logam transisi blok d yang dapat hadir dengan berbagai tingkat oksidasi. Bilangan oksidasi kromium dapat terjadi antara -2 samapi +6, akan tetapi Cr(III) dan Cr(VI) merupakan bentuk yang stabil secara termodinamika di alam (Genchi et al., 2021). Toksisitas Cr(VI) lebih tinggi dibandingkan Cr(III), dimana Cr(III) dalam jumlah sedikit berperan penting dalam proses metabolisme sedangkan Cr(VI) memiliki efek toksik, mutagenik dan karsinogenik didalam sel (Kumala Sari et al., 2021).

Perbedaan struktur Cr(VI) dan Cr(III) menyebabkan Cr(VI) lebih beracun dibandingkan Cr(III) dimana pada pH fisiologis Cr(VI) dapat ditemukan dalam bentuk anion kromat tetrahedral yang dapat dengan mudah melewati membran sel. Sedangkan, Cr(III) tidak mudah melawati membran sel karena memiliki struktur kompleks oktahedral (Briffa et al., 2020). Dalam lingkungan, Cr(VI) dapat ditemukan pada limbah pelapisan listrik, penyamakan kulit, semen, pewarnaan, produksi baja, pertambangan, serta pengawetan kayu (Kumala Sari et al., 2021).

Berbagai metode analisis telah digunakan untuk mendeteksi ion logam berat seperti ICP-MS, spektroskopi serapan atom, dan spektroskopi UV-Vis. Metode tersebut memiliki sensitivitas yang tinggi, akan tetapi memerlukan teknik yang canggih, biaya operasi yang mahal, serta memakan waktu yang lama dalam proses analisis (Kumala Sari et al., 2021). Sehingga, diperlukan metode yang cepat serta efektif untuk mendeteksi ion logam berat seperti metode elektrokimia (Liu et al., 2019). Metode elektrokimia ini memiliki kelebihan diantaranya yaitu sederhana, sensitif, biayanya yang murah (Kumala Sari et al., 2021). Salah satu metode elektrokimia yang dapat digunakan untuk mendeteksi ion logam berat adalah voltammetri siklik (Jagwe et al., 2024).

Pencil Lead Electrode (PLE) merupakan elektroda berbasis karbon yang digunakan dalam penelitian ini (Annu et al., 2020). PLE memiliki kelebihan diantaranya yaitu konduktivitas listrik yang tinggi, sederhana, mudah didapatkan, harganya yang murah (David et al., 2017) serta rentang potensial yang luas (Alipour et al., 2022). Untuk meningkatkan sensitivitas PLE, maka PLE perlu dimodifikasi (Kumala Sari et al., 2021). Logam perak dapat digunakan untuk modifikasi elektroda (Ivanišević, 2023). Lapisan tipis perak yang digunakan untuk modifikasi elektroda memiliki beberapa keunggulan yaitu dapat meningkatkan transpor elektron, respon elektrokatalik (Afifah & Sari, 2024), meningkatkan ketahanan terhadap pengotoran pada permukaan elektroda (Isecke et al., 2023), serta konduktivitas yang tinggi (Putri et al., 2021).

Berdasarkan uraian diatas, maka penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kondisi optimum dalam mendeteksi ion logam Cr(VI) menggunakan Ag/PLE. PLE dimodifikasi dengan cara elektrodposisi. Setelah itu, pengaruh *supporting electrolyte* dipelajari dengan teknik voltametri siklik.

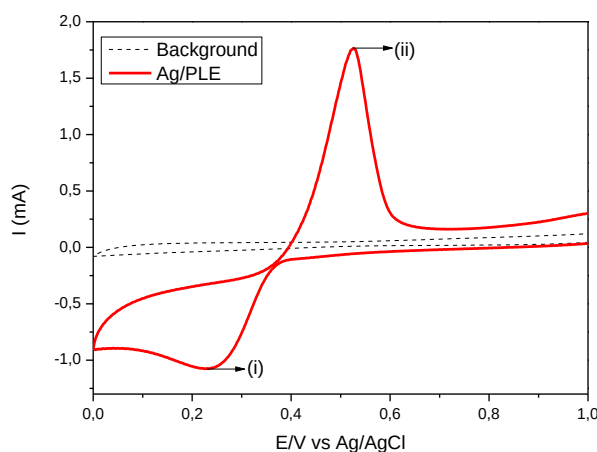
METODE

Penelitian ini dilakukan di bulan Desember 2024 sampai Januari 2025 di laboratorium Penelitian Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Padang. Alat dan bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu gelas kimia, pipet mikro, botol vial, potensiostat e-DAQ model EA163, elektroda kerja menggunakan *Pencil Lead Electrode* (PLE) termodifikasi lapisan tipis perak (Ag/PLE), elektroda pembanding Ag/AgCl, elektroda pembantu Pt, $K_2Cr_2O_7$, $AgNO_3$, KNO_3 , HNO_3 , $HClO_4$, HCl , H_2SO_4 , kertas saring, dan akuades. Awalnya *Pencil Lead Electrode* (PLE) dilapisi

menggunakan lapisan tipis perak dengan metode elektrodeposisi dengan larutan 5 mM AgNO_3 didalam 0,1 M KNO_3 kemudian *scan* potensial diatur dari +1,0 V hingga 0 V dengan *scan rate* 100 mV/s sebanyak satu cycle elektrodeposisi. Elektroda ini kemudian direspresentasikan sebagai PLE termodifikasi lapisan tipis perak (Ag/PLE) (Afifah & Sari, 2024). Proses selanjutnya adalah variasi *supporting electrolyte* yang dilakukan terhadap larutan Cr(VI) 5 mM dengan variasi *supporting electrolyte* HNO_3 0,1 M, HClO_4 0,1 M, HCl 0,1 M, H_2SO_4 0,1 M. Pengukuran dilakukan dengan metode voltammetri siklik dengan *scan* potensial +1,6 V hingga -0,8 V, *scan rate* 100 mV/s.

HASIL

Modifikasi PLE dengan perak (Ag/PLE) dilakukan dengan teknik elektrodeposisi dengan metode siklik voltammetri. Voltammogram elektrodeposisi dapat dilihat pada gambar 1



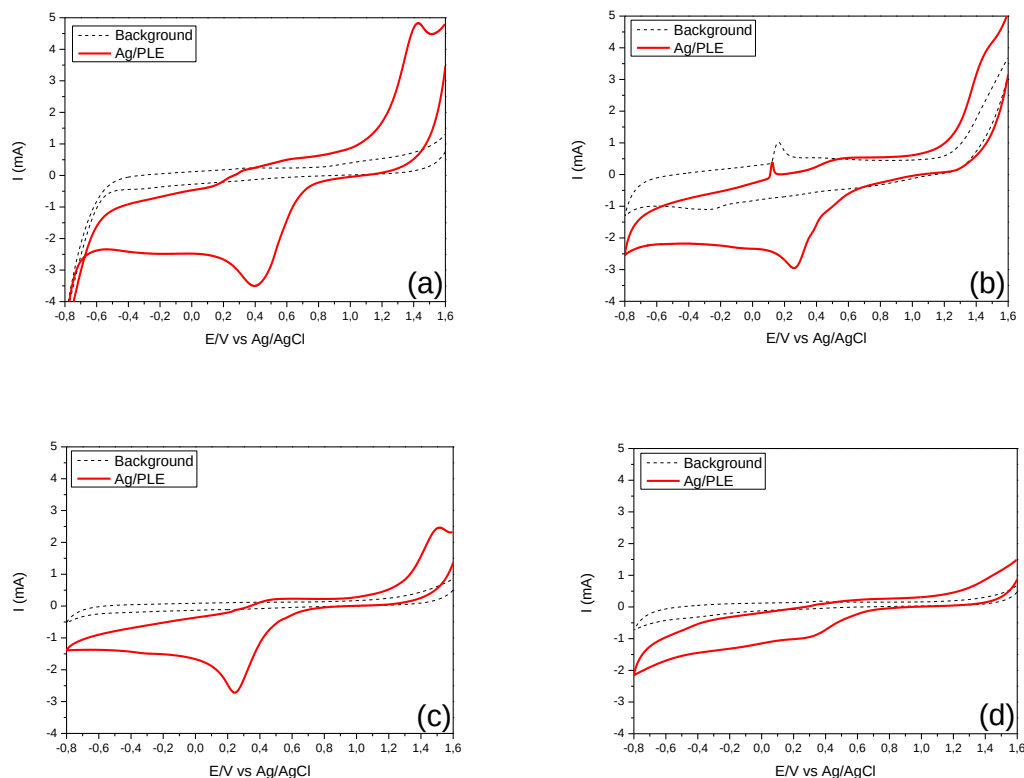
Gambar 1. Voltammogram siklik modifikasi Pencil Lead Electrode (PLE) menggunakan larutan AgNO_3 5 mM didalam KNO_3 0,1 M, *scan rate* 100 mV/s.

Berdasarkan voltammogram gambar 1 dapat dilihat bahwa adanya (i) puncak reduksi dan (ii) oksidasi dari Ag/PLE. Puncak oksidasi dan reduksi yang muncul pada voltammogram merupakan keberhasilan dari teknik elektrodeposisi (Afifah & Sari, 2024). Potensial reduksi dan oksidasi muncul pada +0,2298 V dan +0,5253 V. Penelitian sebelumnya juga telah melaporkan bahwa potensial reduksi perak didapatkan pada potensial +0,27 V dan oksidasi didapatkan pada +0,58 V (Afifah & Sari, 2024).

Table 1. potensial dan arus yang terukur dalam proses elektrodposisi

	E (V)	I (mA)
Reduksi	+0,2298 V	-1,0810
Oksidasi	+0,5253 V	+1,7484

Pada penelitian ini pengaruh *supporting electrolyte* diteliti menggunakan (HNO_3 , HCl , HClO_4 , dan H_2SO_4) 0,1 M. Hasil penelitian menunjukkan bahwa HNO_3 memberikan nilai arus oksidasi dan reduksi yang tinggi dalam mendeteksi ion logam Cr(VI) . Hal ini menandakan bahwa HNO_3 0,1 M merupakan *supporting electrolyte* yang optimum untuk mendeteksi ion logam Cr(VI) . Hasil voltammogram pengaruh *supporting electrolyte* dapat dilihat pada gambar 2.



Gambar 2. Voltammogram siklik pada Ag/PLE dalam variasi supporting electrolyte (a) HNO_3 0,1 M, (b) HCl 0,1 M, (c) HClO_4 0,1 M, (d) H_2SO_4 0,1 M, *scan rate* 100 mV/s.

PEMBAHASAN

Modifikasi PLE menggunakan lapisan tipis perak secara elektrodposisi

Hasil voltammogram elektrodposisi Ag/PLE yang diperoleh pada gambar 1 menunjukkan bahwa potensial reduksi dan oksidasi muncul pada +0,2298 V dan +0,5253 V. Dalam metode elektrodposisi ini ketika potensial diterapkan maka lapisan pengubah berupa logam dapat diendapkan pada permukaan elektroda (Jjagwe et al., 2024). Keunggulan modifikasi dengan metode elektrodposisi ini yaitu biaya yang murah, prosesnya yang mudah (Pinate et al., 2021) serta kemurnian partikel yang tinggi (Safavi et al., 2009). Sedangkan, modifikasi permukaan PLE dengan lapisan tipis perak dapat meningkatkan sensitivitas permukaan elektroda (Berisha & Tesfalidet, 2021), meningkatkan transpor elektron, dan respon elektrokatalik (Afifah & Sari, 2024). Reaksi reduksi dan oksidasi yang muncul pada permukaan elektroda yaitu:

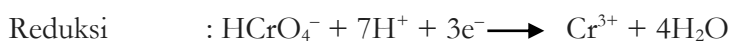
- i. Reduksi : $\text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}_{(\text{s})}$
- ii. Oksidasi : $\text{Ag}_{(\text{s})} \rightarrow \text{Ag}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^-$

Pengaruh Supporting electrolyte terhadap deteksi ion logam Cr(VI)

Spesies Cr(VI) sangat bergantung pada *supporting electrolyte* yang digunakan. Oleh karena itu, pengaruh *supporting electrolyte* terhadap deteksi ion Cr(VI) perlu diselidiki. *Supporting electrolyte* digunakan untuk memastikan bahwa kekuatan ionik larutan serta medan listrik tidak terganggu selama proses analisis (Fadiah & Sari, 2024). Apabila tidak ada elektrolit yang tersedia maka larutan akan resisten terhadap transfer muatan (Elgrishi et al., 2018). Berdasarkan voltammogram gambar 2 dapat dilihat bahwa HNO_3 merupakan *supporting electrolyte* yang optimum dalam mendeteksi ion Cr(VI) karena menghasilkan arus yang lebih besar. Hal ini disebabkan karena HNO_3 memiliki kekuatan ionisasi lebih baik sehingga menghasilkan respon arus yang lebih besar (Afifah & Sari, 2024). Dalam larutan HCl munculnya puncak Ag karena reaksi antara Ag dengan HCl encer akan menghasilkan perak klorida (AgCl), yang merupakan endapan yang tidak larut (Li & Zhu, 2006). Terdapatnya perbedaan sensitivitas sinyal Cr(VI) terhadap *supporting electrolyte* kemungkinan disebabkan karena adanya perbedaan laju difusi spesies pada permukaan elektroda (Kumala Sari et al., 2021)

Puncak oksidasi dan reduksi pada voltammogram gambar 2 dikonfirmasi sebagai puncak Cr(VI) karena berdasarkan penelitian sebelumnya potensial puncak anodik (E_{pa}) Cr(VI) akan muncul pada rentang potensial sekitar +1,3 V hingga +1,5 V (Ari et al., 2017)

sedangkan potensial puncak katodik (E_{pc}) sekitar -0,1 V hingga +0,4 V (Kumala Sari et al., 2021). Penggunaan larutan *supporting electrolyte* dalam suasana asam pada penelitian ini bertujuan untuk menghindari terjadinya pengendapan dari Cr(VI) (Alvarez et al., 2023). Dalam suasana asam bentuk dominan dari ion Cr(VI) adalah HCrO_4^- (Kumala Sari et al., 2021). Reaksi reduksi dari HCrO_4^- berkaitan dengan reduksi tiga elektron HCrO_4^- menjadi Cr^{3+} dan proses oksidasi berkaitan dengan oksidasi Cr^{3+} menjadi Cr(VI) (Ari et al., 2017). Reaksi yang terjadi yaitu



KESIMPULAN

PLE dimodifikasi menggunakan lapisan tipis perak secara elektrodposisi. Lapisan tipis perak yang digunakan untuk modifikasi PLE dapat meningkatkan transfer elektron, meningkatkan respon elektrokatalitik, serta meningkatkan ketahanan terhadap pengotor pada permukaan elektroda. Selanjutnya, *supporting electrolyte* yang optimum diselidiki menggunakan metode voltametri siklik dalam mendeteksi ion logam Cr(VI). Hasil menunjukkan bahwa HNO_3 0,1 M merupakan *supporting electrolyte* optimum yang digunakan untuk mendeteksi ion logam Cr(VI) karena menghasilkan arus yang lebih tinggi dibandingkan *supporting electrolyte* lainnya. Perbedaan sensitivitas sinyal Cr(VI) terhadap *supporting electrolyte* ini disebabkan karena perbedaan laju difusi spesies pada permukaan elektroda.

DAFTAR PUSTAKA

- Afifah, R., & Sari, T. K. (2024). Pengaruh Supporting Electrolyte Terhadap Deteksi Ion Logam Pb^{2+} Menggunakan Pencil Lead Electrode Termodifikasi Lapisan Tipis Perak dengan Metode *Jurnal Pendidikan Tambusai*, 8, 17970–17976. <https://jptam.org/index.php/jptam/article/view/14938%0Ahttps://jptam.org/index.php/jptam/article/download/14938/11406>
- Alipour, E., Mirzae Bolali, F., Norouzi, S., & Saadatirad, A. (2022). Electrochemically activated pencil lead electrode as a sensitive voltammetric sensor to determine gallic acid. *Food Chemistry*, 375(August 2021), 131871. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2021.131871>
- Alvarez, S., Nasra, E., Kimia, P. S., & Padang, U. N. (2023). Pengaruh pH Pada Biosorpsi Ion Cr (VI) Menggunakan Selulosa Hasil Ekstraksi Kulit Durian (*Durio Zibethinus Murr*). 7(Vi), 23832–23840.

- Annu, Sharma, S., Jain, R., & Raja, A. N. (2020). Review—Pencil Graphite Electrode: An Emerging Sensing Material. *Journal of The Electrochemical Society*, 167(3), 037501. <https://doi.org/10.1149/2.0012003jes>
- Ari, T. K. S., In, J. J., Ein, R. Z., & Unaf, E. M. (2017). *Anodic Stripping Voltammetry for the Determination of Trace Cr (VI) with Graphite / Styrene-Acrylonitrile Copolymer Composite Electrodes*. 33(July), 801–806.
- Berisha, A., & Tesfalidet, S. (2021). *Sensing and Bio-Sensing Research In situ Bi / carboxyphenyl-modified glassy carbon electrode as a sensor platform for detection of Cd 2 + and Pb 2 + using square wave anodic stripping voltammetry* . 34(June), 0–7. <https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2021.100455>
- Briffa, J., Sinagra, E., & Blundell, R. (2020). Heavy metal pollution in the environment and their toxicological effects on humans. *Heliyon*, 6(9), e04691. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e04691>
- David, I. G., Popa, D. E., & Buleandra, M. (2017). Pencil graphite electrodes: A versatile tool in electroanalysis. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*, 2017(Cv). <https://doi.org/10.1155/2017/1905968>
- Elgrishi, N., Rountree, K. J., McCarthy, B. D., Rountree, E. S., Eisenhart, T. T., & Dempsey, J. L. (2018). A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 95(2), 197–206. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>
- Fadiah, S., & Sari, T. K. (2024). *Pencil Lead Electrode Termodifikasi Lapisan Tipis Perak Untuk Deteksi Ion Logam Cd 2 + Dengan Metode Voltammetri*. 6(2), 164–173. [https://doi.org/10.25299/jrec.2024.vol6\(2\).18661](https://doi.org/10.25299/jrec.2024.vol6(2).18661)
- Genchi, G., Lauria, G., Catalano, A., Carocci, A., & Sinicropi, M. S. (2021). The double face of metals: The intriguing case of chromium. *Applied Sciences (Switzerland)*, 11(2), 1–20. <https://doi.org/10.3390/app11020638>
- Isecke, B. G., Guimarães, A. S., Teixeira, G. F., Colmati, F., Ribeiro de Souza, A., de Macêdo, I. Y. L., Duarte, L. M., de Oliveira, S. B., Costa, A. G. C., Somerset, V. S., & Gil, E. de S. (2023). Bismuth Vanadate-Nanostructured Graphite Electrodes for Rhodamine B Photoelectrochemical Degradation. *Photochem*, 3(1), 38–58. <https://doi.org/10.3390/photochem3010003>
- Ivanišević, I. (2023). The Role of Silver Nanoparticles in Electrochemical Sensors for Aquatic Environmental Analysis. *Sensors*, 23(7). <https://doi.org/10.3390/s23073692>
- Jjagwe, J., Olupot, P. W., Kulabako, R., & Carrara, S. (2024). Electrochemical sensors modified with iron oxide nanoparticles/nanocomposites for voltammetric detection of Pb (II) in water: A review. *Heliyon*, 10(8), e29743. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29743>
- Kumala Sari, T., Riga, R., & Zubir, M. (2021). Eksakta Article Pencil Lead Electrode Modified with Gold Thin Layer for Voltammetric Detection of Chromium(VI). *Eksakta : Berkala Ilmiah Bidang MIPA*, 22(2), 145–153. <http://www.eksakta.ppj.unp.ac.id/index.php/eksakta>
- Li, L., & Zhu, Y. (2006). *High chemical reactivity of silver nanoparticles toward hydrochloric acid*. 303, 415–418. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.059>
- Liu, X., Yao, Y., Ying, Y., & Ping, J. (2019). Recent advances in nanomaterial-enabled screen-printed electrochemical sensors for heavy metal detection. *TrAC - Trends in Analytical*

- Chemistry*, 115, 187–202. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.03.021>
- Pinate, S., Ispas, A., Leisner, P., & Zanella, C. (2021). Surface & Coatings Technology Electrocodeposition of Ni composites and surface treatment of SiC. *Surface & Coatings Technology*, 406(November 2020), 126663. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.126663>
- Putri, Y. A., Sari, T. K., Oktavia, B., & Nizar, U. K. (2021). *Pengaruh Supporting Electrolyte Pada Penentuan Formaldehida Secara Voltammetri Siklik Menggunakan Pencil Lead Electrode (PLE) Modifikasi Lapisan Tipis Perak*. 10(1), 1–6.
- Safavi, A., Maleki, N., & Farjami, E. (2009). Electrodeposited silver nanoparticles on carbon ionic liquid electrode for electrocatalytic sensing of hydrogen peroxide. *Electroanalysis*, 21(13), 1533–1538. <https://doi.org/10.1002/elan.200804577>