Kit Pendeteksi Logam Berat Kadmium (Cd) dengan Modifikasi Nanokomposit ZnO/PVA Doping *Graphene*

1st Mohamad Yusril
Fakultas Teknik Elektro
Universitas Telkom
Bandung, Indonesia
mohamadyusril@student.telkomuniversity.ac.id

2nd Abrar
Fakultas Teknik Elektro
Universitas Telkom
Bandung, Indonesia
abrarselah@telkomuniversity.ac.id

3rd Asep Suhendi
Fakultas Teknik Elektro
Universitas Telkom
Bandung, Indonesia
suhendi@telkomuniversity.ac.id

***Abstrak* — Air minum adalah kebutuhan pokok manusia yang bisa diperoleh dari berbagai sumber, termasuk sungai. Sungai Citarum, sumber air minum bagi banyak kota di Jawa Barat, dinyatakan sebagai sungai terkotor pada tahun 2018 oleh World Bank, menunjukkan tingkat pencemaran yang parah, terutama oleh logam berat kadmium (Cd). Kadar Cd di Sungai Citarum dilaporkan berkisar antara 0,03 mg/l hingga 0,464 mg/l, jauh melebihi standar baku mutu 0,01 mg/l atau 10 ppb sesuai PP Nomor 22 Tahun 2021. Dalam mendeteksi Cd dengan konsentrasi rendah, dikembangkan sebuah kit pendeteksi berbasis metode *Cyclic Voltammetry* (CV). Kit ini terdiri dari LMP91000EVM sebagai potensiostat, Arduino UNO sebagai mikrokontroler, ADS1115 untuk mengkonversi data analog ke digital, dan HMI Nextion NX8048K050 sebagai layar tampilan. *Working Electrode* (WE) dimodifikasi dengan nanokomposit ZnO/PVA yang didoping *graphene* untuk meningkatkan sensitivitas. Modifikasi ini terbukti efektif dengan sensitivitas 4.91541 uA/ppb, linearitas R-Square 0.96232, dan LOD 4.080139 ppb. Pengujian dilakukan sebanyak delapan kali pada konsentrasi Cd yang berbeda, dengan tingkat kesalahan berkisar antara 2.26% hingga 5.01667%. Hasil ini menunjukkan bahwa kit pendeteksi Cd mampu mendeteksi kadar Cd yang berada di sekitar standar baku sebesar 10 ppb.**

***Kata kunci* — Elektrokimia, Cyclic Voltammetry (CV), Kit Pendeteksi, Logam Berat Cd**

I. PENDAHULUAN

Air minum merupakan sumber daya yang penting bagi manusia yang berasal dari berbagai sumber, salah satunya yaitu Sungai Citarum di Jawa Barat. Sungai dianggap sebagai bagian penting dalam kehidupan manusia dan keberadaan polutan yang menjadi bahan pencemar menimbulkan permasalahan serius. Salah satu pencemar yang termasuk dalam kategori cukup banyak di Sungai Citarum adalah kadmium (Cd) dengan kadar 0,03 mg/l [1]. Lebih lagi, pada penelitian yang lainnya menyebutkan kadar logam berat Cd pada Sungai Citarum sebesar 0,464 mg/l [2]. Akan tetapi, standar baku mutu yang ditetapkan oleh pemerintah pada PP Nomor 22 Tahun 2021 untuk konsentrasi Cd di sungai adalah sebesar 0,01 mg/l sehingga dengan konsentrasi Cd yang ada dapat menimbulkan dampak negatif terhadap kesehatan manusia [2-4]. Salah satu solusi permasalahan ini adalah dengan menggunakan metode elektrokimia dan optik untuk mendeteksi Cd dengan konsentrasi rendah dalam satuan ppb yang terkandung pada air.

Metode elektrokimia menggunakan potensiostat untuk mengukur konsentrasi dan energi potensial ion Cd dalam elektrolit, sedangkan untuk metode optik menggunakan resonator untuk memastikan konsentrasi. Kedua metode tersebut memiliki kelebihan dan kekurangan masing-masing, elektrokimia memiliki waktu analisis yang lebih singkat, biaya pengoperasian yang lebih rendah, tapi memiliki batas deteksi yang tinggi [5, 6]. Metode optik memiliki sensitivitas dan selektivitas yang tinggi sehingga batas deteksi yang dihasilkan lebih rendah dibanding elektrokimia. Walaupun demikian, guna meningkatkan kinerja dari metode elektrokimia dibutuhkan adanya pemodifikasian dengan menambahkan nanokomposit pada elektroda kerja [7]. Dengan begitu metode elektrokimia akan lebih unggul jika dibandingkan dengan metode optik. Dengan kata lain, pemodifikasian elektroda kerja pada metode elektrokimia dilakukan agar menurunkan batas deteksinya sehingga sensitivitas dalam pendeteksiannya dapat meningkat.

Oleh karena itu, pemilihan material untuk memodifikasi elektroda kerja pada konsep elektrokimia merupakan hal yang fundamental. Nanokomposit dan oksida logam merupakan diantara material yang dapat digunakan dalam memodifikasi elektroda kerja untuk pendeteksian logam berat Cd [8]. Nanokomposit ZnO/PVA doping *graphene* merupakan nanokomposit yang dapat digunakan untuk memodifikasi elektroda kerja. Hal tersebut dipertimbangkan karena pada penelitian yang sudah dilakukan didapatkan bahwa ZnO memiliki kinerja yang baik dalam mendeteksi logam berat Cd [9], [10]. Penambahan PVA pada ZnO agar menjadi nanokomposit yang memiliki permukaan fleksibel sehingga cocok digunakan untuk memodifikasi elektroda kerja dalam pendeteksian logam berat Cd [11], [12]. Dalam meningkatkan transfer elektron, dilakukannya doping *graphene* pada nanokomposit ZnO/PVA [13]. Hal tersebut didasarkan oleh *graphene* memiliki konduktivitas listrik yang baik [14].

II. KAJIAN TEORI

Pada bab ini akan dipaparkan kutipan-kutipan yang menjadi acuan pada jurnal ini. Secara urut akan dibahas hal-hal terkait logam berat pada air minum, metode pendeteksian logam berat pada air minum, material pendeteksi logam berat Cd, dan metode pendeteksian logam berat Cd.

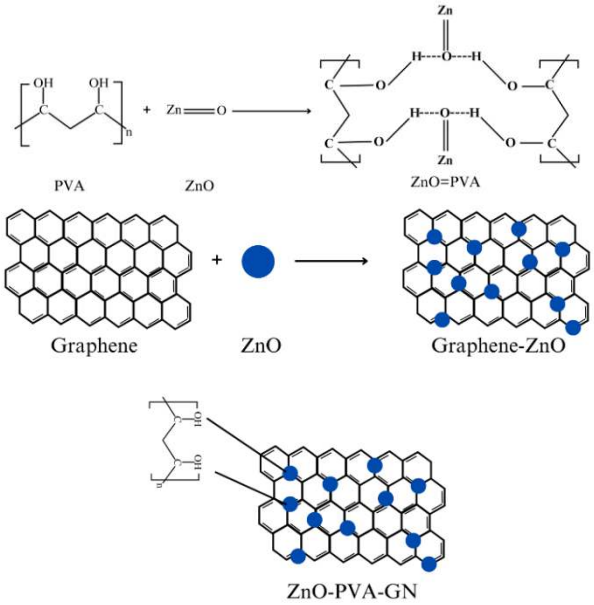
A. Logam berat pada air minum

Pada penelitian [15], sungai yang menjadi sumber air minum dari banyak kota di Jawa Barat adalah Sungai Citarum. Oleh karena itu, kebersihan Sungai Citarum menjadi salah satu hal yang penting dalam berkehidupan. Namun menurut penelitian [1, 15], Sungai Citarum telah dinobatkan sebagai sungai terkotor yang disebabkan oleh banyaknya aktivitas domestik, pertanian, dan industri di sekitar lingkungan sungai. Hal ini sejalan dengan penobatan Sungai Citarum sebagai sungai terkotor pada tahun 2018. Selanjutnya, berdasarkan penelitian [1], kandungan Cd pada Sungai Citarum sebesar 0.03 mg/l telah melebihi konsentrasi baku mutu. Sementara standar baku mutu yang digunakan berdasarkan PP Nomor 22 Tahun 2021 tentang kadar Cd air sungai yang digunakan untuk air minum, yaitu sebesar 0,01 mg/l [16]. Selain itu, pada studi yang sudah dilakukan [2], diperoleh bahwa sebaran logam berat Cd di Sungai Citarum sebesar 0,464 mg/l. Oleh karena itu, kandungan Cd yang terdapat pada air Sungai Citarum sudah melebihi standar baku mutu. Jika pada air minum yang dikonsumsi terdapat kadar Cd berlebih, maka akan menyebabkan disfungsi ginjal dan hiperkalsiuria. Lebih lagi, pada [4], logam berat Cd ditetapkan oleh International Agency for Research on Cancer sebagai zat yang dapat menimbulkan kanker dalam jaringan hidup pada manusia.

B. Material Pendeteksi Logam Berat Cd

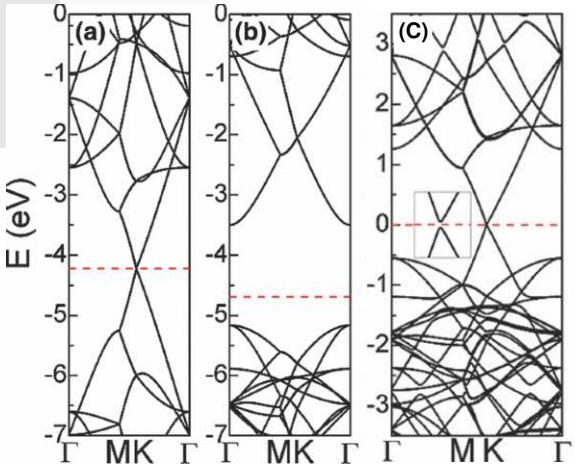
Menurut [4], nanokomposit merupakan gabungan dari dua atau lebih material yang berskala nano. Pada penelitian sebelumnya [8], dinyatakan bahwa terdapat beberapa jenis nanomaterial yang cocok digunakan dalam pendeteksian logam berat, yaitu material logam, oksida logam, karbon, dan polimer. Kinerja yang baik dari sebuah nanomaterial dan/atau nanokomposit dalam mendeteksi logam berat dapat ditinjau dari nilai *Limit of Detection* (LOD). Nilai LOD tersebut akan berkesinambungan dengan senstivitas dalam pendeteksiannya. Dengan kata lain, semakin kecil nilai LOD pada sebuah nanomaterial dapat dikatakan bahwa semakin baik juga sensitivitas dalam pendeteksiannya. Berdasarkan penelitian yang pernah dilakukan pada 2020 [9], diperoleh bahwa ZnO merupakan nanomaterial yang memiliki LOD rendah, yaitu sebesar 0,46 nM/l. Sementara pada [17], LOD dengan material ZnO sebesar 1,8 nM/l.

Kemudian pada [11], [12], penambahan PVA pada ZnO agar terbentuknya nanokomposit yang memiliki permukaan fleksibel sehingga dapat digunakan sebagai pendeteksian logam berat dengan prinsip elektrokimia. Pada penelitian yang dilakukan sebelumnya [18], PVA merupakan polimer berbentuk semikristal yang mudah larut dalam air dan terdiri dari kapasitas penyimpanan muatan, dan sifat-sifat yang luar biasa. Lebih lagi pada [19], PVA memiliki stabilitas kimia yang tinggi, dapat terurai dengan alami dan tidak beracun, serta stabil terhadap elektrik. Penambahan *graphene* sebagai doping pada nanokomposit ZnO/PVA dilakukam untuk meningkatkan konduktivitas serta mempercepat reaksi redoks untuk transfer elektron berdasarkan penelitian [13]. Gambar 1 merupakan struktur kimia yang memungkinkan berdasarkan penelitian [20] untuk nanokomposit ZnO-PVA doping *graphene*, dimana ZnO akan menempel pada *graphene* dan PVA menjadi pelapisnya sehingga memiliki permukaan yang fleksibel.



GAMBAR 1
Struktur kimia ZnO-PVA-GN

Selain itu juga berdasarkan [14], sifat unik *graphene* dapat memberikan sifat elektrokimia dan mekanik yang luar biasa serta memiliki energi *band gap* sebesar 0 eV sehingga dapat membantu meningkatkan kinerja kit pendeteksi logam berat Cd. Sejalan dengan pendapat sebelumnya, pada Gambar 2 yang bersumber dari [21], dinyatakan bahwa penambahan *graphene* dapat memperkecil *band gap* pada ZnO sehingga elektron dapat lebih mudah berpindah. Ketika elektron dapat lebih mudah berpindah akan menyebabkan respons arus semakin meningkat. Oleh karena itu, penambahan *graphene* sebagai doping secara tidak langsung dapat meningkatkan sensitivitas dalam pendeteksian logam berat Cd menggunakan elektrokimia.



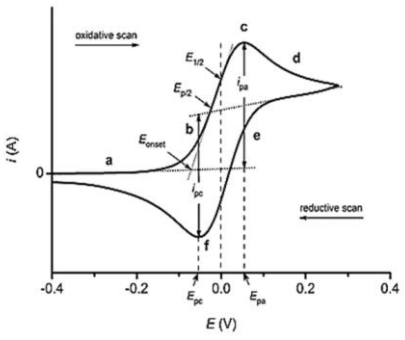
GAMBAR 2
Struktur Pita Elektronik (a) *Graphene* (b) ZnO (c) ZnO-*graphene*

C. Metode Pendeteksian Logam Berat Cd

Metode yang digunakan untuk pendeteksian logam berat Cd adalah elektrokimia. Penelitian [21], [22] menyatakan bahwa metode elektrokimia membutuhkan potensiostat sebagai komponen utama yang akan memproses hasil reaksi redoks antara elektrolit yang terkandung logam berat dengan aktif material yang terdapat pada *Working Electrode* (WE). Berdasarkan kemudahan dalam pengoperasiannya, prinsip elektrokimia cukup menguntungkan karena persiapan pendeteksiannya masih tergolong cukup mudah. Sejalan dengan pendapat sebelumnya, menurut [23] dari segi kinerja, elektrokimia masih dikatakan lebih unggul karena membutuhkan waktu analisis yang singkat dan biaya operasional yang terjangkau. Akan tetapi, pendeteksian logam berat dengan prinsip elektrokimia memiliki senstivitas yang rendah dibandingkan dengan prinsip optik. Hal tersebut dapat diatasi dengan memodifikasi salah satu elektroda, yaitu *Working Electrode* (WE) dengan nanokomposit.

Metode elektrokimia tersebut kemudian dijalankan dengan prinsip *Cyclic Voltammetry* (CV). [24] menjelaskan bahwa CV merupakan teknik pengukuran voltametri yang populer dan biasa digunakan untuk mendeteksi proses reduksi dan oksidasi dari sebuah molekul, juga dapat digunakan untuk mempelajari reaksi kimia yang terjadi karena ada proses transfer elektron. Selanjutnya [25] menyatakan bahwa, CV bisa mendeteksi reaksi redoks dan transfer elektron karena prinsip kerjanya yang sederhana, yaitu potensiostat akan mengirimkan *sweep potential* ke elektroda dengan *scan rate* dan nantinya arus diukur sebagai respons dari *sweep potential* tersebut. *Sweep potential* yang diberikan oleh potensiostat dalam pengukuran CV berbentuk bias positif dan negatif.

Pada penelitian [24], jika terdapat reaksi redoks dan transfer elektron pada sebuah larutan maka kurva CV akan membentuk seperti bebek yang dikenal dengan istilah *duck shape*. Sejalan dengan [24], [26] menegaskan bahwa kurva *duck shape* dari CV terdapat dua puncak arus, yaitu puncak oksidasi dan puncak reduksi. Puncak arus yang dihasilkan dari potential swept yang mengarah ke nilai positif pada saat pemindaian maju dari potensial awal ke potensial akhir, akan menghasilkan puncak anodik atau dapat disebut juga puncak oksidasi. Sementara itu, puncak arus yang dihasilkan pada saat pemindaian balik mengarah pada nilai negatif ke potensial awal, akan menghasilkan puncak katodik atau puncak reduksi seperti pada Gambar 3.



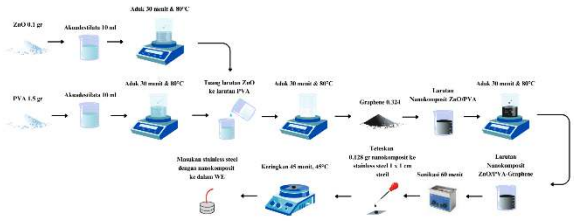
Gambar 3
Voltamogram reaksi reversibel (konvensi IUPAC)

III. METODE

Secara garis besar, metode yang dilakukan dalam merancang sebuah kit untuk mendeteksi logam berat Cd dengan modifikasi nanokomposit ZnO/PVA doping *graphene* terbagi menjadi tiga, yaitu sintesis nanokomposit ZnO/PVA doping *graphene*, preparasi pendeteksian logam berat Cd, serta kalibrasi dan arsitektur sistem. Berikut merupakan prosedur lengkap dari masing-masing ketiga bagian tersebut.

A. Modifikasi Nanokomposit ZnO/PVA doping *Graphene*

Proses modifikasi nanokomposit diawali dengan sintesis nanokomposit ZnO/PVA doping *graphene* terlebih dahulu. Proses tersebut dimulai dari dilarutkannya 0.1 gram bubuk ZnO dan 1.5 gram PVA masing-masing pada 10 ml akuadestilata. Kemudian masing-masing larutan tersebut dipanaskan dengan hotplate pada suhu 80ºC dan diaduk selama 30 menit. Setelah itu, larutan ZnO dituang ke dalam larutan PVA dan diaduk kembali selama 30 menit dengan suhu 80ºC. Ketika larutan nanokomposit ZnO/PVA didapatkan, selanjutnya adalah dengan melakukan doping 0.324 gram *graphene* ke dalam larutan tersebut. Luaran dari sintesis nanokomposit ZnO/PVA doping *graphene* ini berbentuk larutan yang selanjutnya akan digunakan untuk modifikasi WE pada GCE, hal ini dilakukan dengan meneteskan 0.128 gram nanokomposit ZnO/PVA doping *graphene* pada substrat *stainless steel* steril berukuran 1x1 cm yang kemudian dikeringkan selama 45 menit dengan suhu 45ºC, kemudian setelah kering substrat ditempatkan pada WE. Gambar 4 merupakan ilustrasi dari proses sintesis nanokomposit ZnO/PVA doping *graphene* hingga pemodifikasian WE pada GCE.



Gambar 4
Ilustasi pemodifikasian WE pada GCE

B. Preparasi Pendeteksian Logam Berat Cd

Dalam penggunaan GCE untuk pendeteksian logam berat Cd dibutuhkan elektrolit. Elektrolit yang digunakan dalam hal ini adalah 0.1 M NaOH sebanyak 200 ml. Proses pembuatan elektrolit NaOH dimulai dengan penentuan berat NaOH yang digunakan dalam mencapai konsentrasi tersebut. Selain itu, variabel massa relatif NaOH sebesar 58.5 gram/mol dan volume akuadestilata sebesar 200 ml yang akan melarutkan NaOH dibutuhkan dalam penentuan berat dari 0.1 M NaOH. Dari variabel-variabel tersebut diperoleh berat NaOH yang dibutuhkan dalam 200 ml akuadestilata adalah 0.8 gram. Setelah elektrolit NaOH sudah disiapkan, maka selanjutnya adalah memberikan logam berat Cd dengan konsentrasi yang diinginkan ke elektrolit tersebut. Apabila larutan sudah siap, maka masing-masing elektroda direndam pada elektrolit dan dihubungkan pada potensiostat, dalam hal ini digunakan potensiostat.

C. Kalibrasi dan Arsitektur Sistem

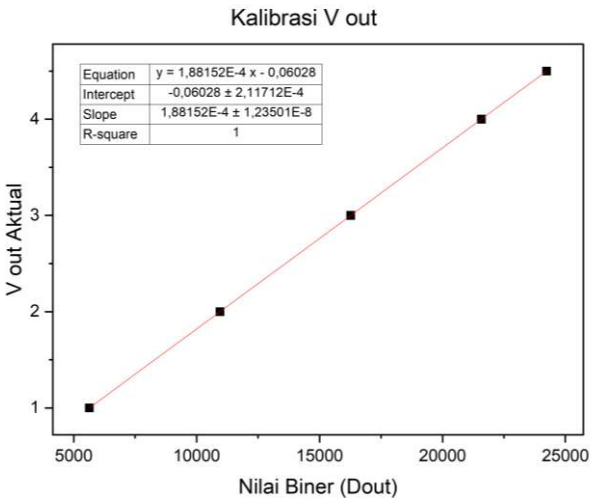
Kit pendeteksi logam berat Cd terdiri dari komponen utama LMP91000EVM sebagai potensiostat. Potensiostat umumnya diketahui sebagai kotak elektronik yang memungkinakan potensial diterapkan antara WE dan *Reference Electrode* (RE), dan juga arus yang dihasilkan dari reaksi redoks mengalir antara WE dan *Counter Electrode* (CE) [27]. Selain itu terdapat komponen pendukung lainnya seperti, Arduino Uno sebagai mikrokontroler yang akan mengontrol dan memproses hasil pengukuran maupun tampilan pada layar, ADS1115 yang berperan sebagai ADC, HMI Nextion NX8048K050 yang akan menampilkan hasil pengukuran Cd maupun menu lainnya, SD Card untuk menyimpan program, dan juga *power bank* sebagai *power supply* agar dapat dengan mudah digunakan dimana saja. Penambahan ADS1115 sebagai ADC disebabkan ADC161s626 internal yang terdapat pada LMP91000EVM masih belum bisa berfungsi.

Kit pendeteksi logam berat Cd bekerja dimulai dengan mengatur parameter-parameter pada LMP91000EVM dan pemberian tegangan bias kepada GCE oleh LMP91000EVM. Parameter-parameter tersebut terdiri dari pengaktifkan LMP91000EVM dengan mode *standby*, *gain* sebesar 3500 Ω, Rload sebesar 10 Ω, mengatur agar sumber tegangan *reference* berasal dari internal LMP91000EVM, *internal zero* sebesar 20%, dan mengaktifkan LMP91000EVM dengan mode *3-lead*. Setelah semua parameter sudah diatur, selanjutnya adalah LMP91000EVM memberikan tegangan bias ke GCE. Tegangan bias yang diberikan tersebut dikontrol oleh Arduino Uno. Berdasarkan data sheet LMP9100EVM, besaran tegangan bias terdiri dari 0%, ±1%, ±2%, ±4%, ±6%, ±8%, ±10%, ±12%, ±14%, ±16%, ±18%, ±20%, ±22%, dan ±24% dari Vref ataupun VDD [28].

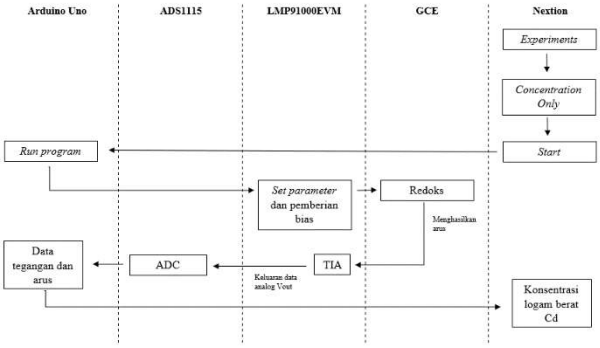
Bias-bias yang terdapat pada LMP91000EVM tersebut yang akan dimanfaatkan dalam proses pengukuran CV. Pengukuran utama CV dimulai dengan menentukan berapa cycle yang diinginkan, dalam hal ini digunakan sebanyak satu cycle. Setelah penentuan banyaknya cycle tersebut, dilanjutkan dengan pemberian bias negatif dan positif. Pemberian bias yang dilakukan untuk pendeteksian logam berat Cd diberikan dengan urutan bias negatif, positif, positif, dan negatif secara berturut-turut. Pemberian bias negatif dimulai dari -24% sampai 0%. Selanjutnya LMP91000EVM akan memberikan bias positif dari 0% sampai 24%. Dengan tujuan membentuk satu siklus, maka pemberian bias positif dilakukan lagi sama seperti sebelumnya, tetapi bias yang diberikan untuk tahap ini dimulai dari 24% sampai 0%. Selanjutnya diakhiri dengan bias negatif yang dimulai dari 0% sampai -24%.

Pemberian bias tersebut akan memicu terjadinya reaksi redoks antara logam berat Cd dengan elektroda yang dibantu oleh elektrolit NaOH [24], [29]. Oleh karena itu, setiap pemberian bias, baik itu negatif maupun positif akan dibaca keluaran berupa nilai arus dari salah satu elektroda. Nilai arus tersebut akan dikirimkan dan diolah oleh TIA pada LMP91000EVM sehingga dikeluarkan dalam bentuk tegangan pada pinout Vout, C1, ataupun C2. Oleh karena itu, tegangan tersebut mewakili respons arus yang dihasilkan dari reaksi redoks [29]. Tegangan yang dihasilkan oleh LMP191000EVM tersebut akan diteruskan ke ADS1115. Dengan kata lain, sebagai masukan analog pada ADS1115. Dari ADS1115 akan dibaca oleh Arduino Uno dan dikeluarkan dalam bentuk angka biner. Oleh karena itu, diperlukannya pengonversian angka biner menjadi angka desimal.

Pengonversian tersebut dilakukan agar nilai biner dapat merepresentasikan nilai tegangan keluaran yang terbaca dalam satuan volt. Pengonversian yang dilakukan adalah dengan cara kalibrasi antara tegangan keluaran aktual dengan nilai biner yang dihasilkan oleh LMP91000EVM pada pinout Vout, C1, ataupun C2. Gambar 5 di bawah ini merupakan grafik serta persamaan yang didapatkan dari proses kalibrasi. Dapat dikatakan bahwa persamaan tersebut digunakan untuk mengonversi nilai biner menjadi nilai tegangan dalam satuan volt. Dari nilai tegangan keluaran tersebut dapat dihasilkan nilai arus dengan menggunakan hukum Ohm. Persamaan kalibrasi dan hukum Ohm tersebut dicantumkan dalam code agar keluaran tegangan dan arus dapat terbaca oleh pengguna. Dalam menghasilkan keluaran yang baik, maka nilai tegangan dan arus yang akan dipkeluarkan dan diproses oleh Arduino Uno sebanyak 15 digit.



Selanjutnya, untuk bisa menampilkan hasil konsentrasi logam berat yang dideteksi dari percobaan diperlukan adanya desain GUI pada Nextion. Desain tersebut dibuat pada aplikasi Nextion Editor sesuai dengan yang diinginkan. Pada pemrograman arduino, untuk menampilkan hasil keluaran berupa konsentrasi logam berat yang dideteksi dapat menggunakan perintah Serial.print("\statement");. Dimana statement di dalam perintah tersebut berisikan hasil perhitungan konsentrasi dan alamat yang dituju pada desain GUI yang telah dibuat pada Nextion Editor sebelumnya. Selain itu juga, dalam menghubungkan Nextion yang akan menampilkan GUI dengan Arduino Uno yang akan mengontrol Nextion itu sendiri adalah dengan menggunakan pinout Receiver (RX) dan Transmitter (TX). Gambar 5 di bawah ini merupakan diagram fungsionalisasi kit pendeteksi logam berat Cd.



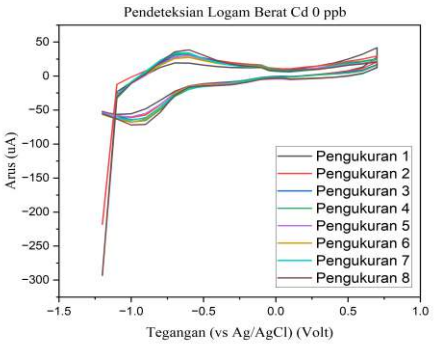
GAMBAR 5
Diagram fungsionalisasi kit pendeteksi logam berat Cd.

IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

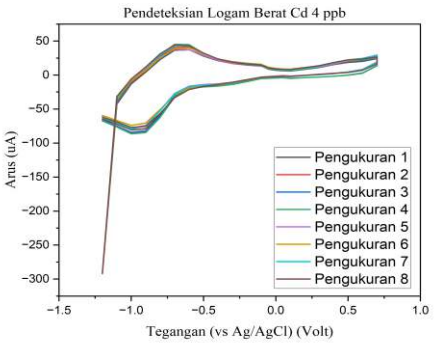
Dalam melakukan pengujian kit pendeteksi untuk mendapatkan hasil, terdapat dua tahap pengujian. Tahap pertama dalam pengujian adalah pengukuran CV dan penentuan konsentrasi. Dalam pengukuran CV dilakukan sebanyak delapan kali pengukuran dari masing-masing konsentrasi logam berat Cd, yaitu 0, 4, 6, 8, 10, dan 12 ppb. Hasil akhir yang akan dianalisis merupakan rata-rata dari delapan kali pengukuran tersebut. Selama pengujian nantinya akan dipastikan bahwa terdapat puncak arus di tegangan tertentu yang menandakan kehadiran Cd. Persamaan linieritas konsentrasi terhadap puncak arus yang didapatkan pada tahap ini akan digunakan untuk menentukan konsentrasi logam berat Cd pada tahap kedua. Parameter-parameter yang digunakan pada kedua tahap pengujian ini, yaitu jumlah *cylce* sebanyak satu *cycle*, interval tegangan sebesar 0.1 V, *scan rate* sebesar 100 mV/s, dan *range* tegangan yang diberikan dari -1.2 s.d. 0.7 volt. Adapun prosedur pendeteksian logam berat Cd dengan memodifikasi WE oleh nanokomposit ZnO/PVA doping *graphene* menggunakan prosedur dan perlakuan yang sama dengan bagian metode.

A. Pengukuran *Cyclic Voltammetry* (CV)

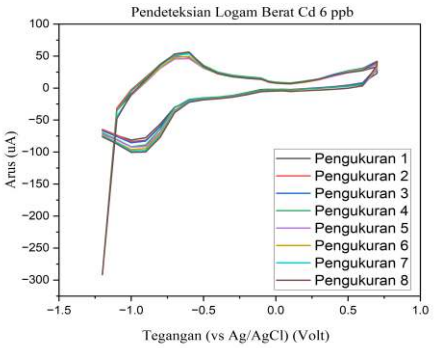
Konsentrasi logam berat Cd yang dideteksi menggunakan kit adalah sebesar 0, 4, 6, 8, 10, dan 12 ppb. Pendeteksian dilakukan dengan CV menggunakan GCE yang telah dimodifikasi ZnO/PVA doping *graphene* sebanyak 8 kali pengukuran. Pada Gambar 6 di bawah ini merupakan pengukuran sebanyak 8 kali untuk setiap konsentrasi. Dari hasil pengukuran tersebut dapat dikatakan bahwa pendeteksian logam berat Cd untuk setiap konsentrasinya relatif stabil. Lebih lagi, pengujian sistem dengan melakukan pengukuran CV dikatakan berhasil karena hasil pengukuran sudah membentuk standar CV, yaitu duck shape [66]. Grafik *duck shape* tersebut diperoleh dari hasil plot antara arus respons terhadap bias yang diberikan oleh LMP91000EVM. Dalam satu kali siklus pengukuran CV didapatkan sebanyak 44 data dengan range bias yang diberikan dari -1.2 V s.d. 0.7 V. Pada bias katodik yang dimulai dari bias positif menuju negatif terlihat respons arus bernilai negatif. Adanya arus negatif pada pengukuran CV adalah hal yang normal karena adanya polarisasi, yang menunjukkan peningkatan hambatan pada elektroda dan elektrolit [30], [31].



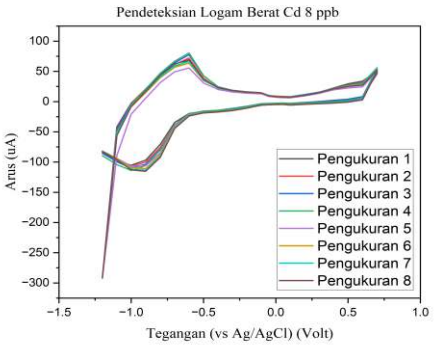
(a)



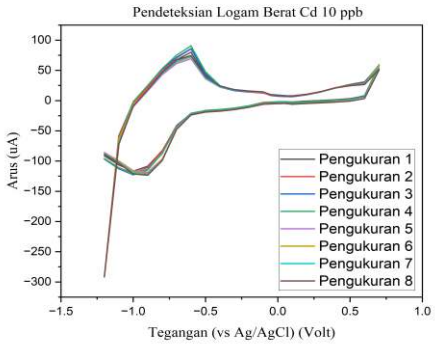
(b)



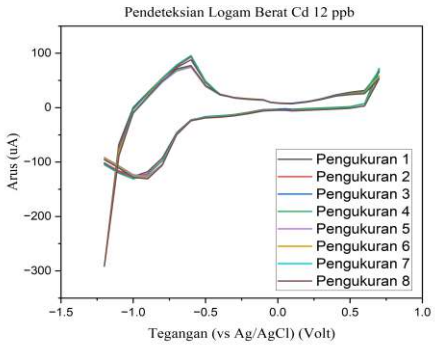
(c)



(d)



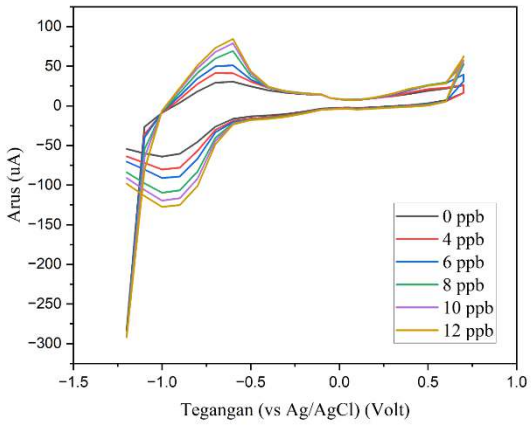
(e)



(f)

GAMBAR 6
Pengukuran CV (a) 0 ppb, (b) 4 ppb, (c) 6 ppb, (d) 8 ppb, (e) 10 ppb, dan (f) 12 ppb

Hasil akhir untuk penentuan konsentrasi berdasarkan puncak arus diperoleh dari rata-rata 8 kali pengukuran yang sudah dilakukan. Pada Gambar 7 di bawah ini merupakan hasil akhir untuk pendeteksian logam berat Cd dengan CV menggunakan GCE yang telah dimodifikasi oleh ZnO/PVA doping *graphene*. Dalam pengukuran CV akan terjadi reaksi oksidasi yang menyebabkan terjadinya puncak arus anodik. Terjadinya oksidasi pada pontesial tertentu dapat disebut sebagai potensial puncak anodik [24]. Dapat terlihat bahwa potensial puncak anodik yang merepresentasikan oksidasi terjadi pada -0.6 V. Pontesial puncak anodik tersebut sesuai dengan penelitian yang pernah dilakukan dengan scan rate yang sama sebesar 100 mV/s didapatkan potensial puncak anodik yang sama juga, yaitu sekitar -0.6 V [32]. Selain itu juga, berdasarkan hasil pendeteksian Cd yang sudah dilakukan dengan pontesiostat komersil didapatkan potensial puncak anodik sebesar -0.617 V. Terjadinya potensial puncak anodik Cd tersebut dipengaruhi oleh kondisi pada saat eksperimen berlangsung sehingga dapat dikatakan bahwa dengan kondisi yang berbeda akan menghasilkan potensial puncak anodik yang berbeda [33, 34] .

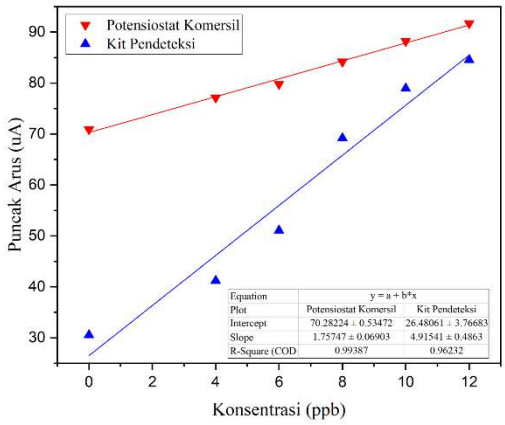


GAMBAR 7
Hasil akhir pengukuran CV untuk pendeteksian Cd

Berdasarkan hasil akhir tersebut juga dapat terlihat bahwa saat kit memberikan potensial puncak anodik, maka sebagai responsnya akan terjadi puncak arus yang merepresentasikan terjadinya oksidasi dalam sebuah larutan [24]. Puncak arus tersebut semakin meningkat seiring dengan bertambahnya konsentrasi logam berat Cd. Hal itu disebabkan oleh semakin tinggi konsentrasi Cd akan semakin banyak ion yang berpartisipasi dalam reaksi redoks yang terjadi sehingga akan meningkatkan puncak arus yang terjadi [32]. Selain itu, dapat ditentukan kurva kalibrasi atau linieritas dari sistem yang sudah dibuat. Kurva kalibrasi yang dibuat merupakan kurva puncak arus sebagai variabel dependen (endogen) terhadap konsentrasi logam berat Cd sebagai variabel independen (eksogen). Gambar 5.3 di bawah ini merupakan hasil kurva kalibrasi atau linieritas yang didapatkan dari hasil akhir kit pendeteksi dengan potensiostat komersil. Persamaan akhir yang didapatkan adalah y = 4.91541x + 26.48061 dengan R-Square yang didapatkan sebesar 0.9623. Dari persamaan tersebut dapat diperoleh Limit of Detection (LOD) dengan persamaan (1).

$$LOD = \frac{3\sigma}{S} \quad (1)$$

Dengan σ merupakan standar deviasi puncak arus dari hasil pengukuran konsentrasi 0 ppb yang dilakukan sebanyak 8 kali dan S merupakan kemiringan dari regresi linier semua data pengukuran [35]. Selain itu, kemiringan juga dapat digunakan untuk menentukan sensitivitas [36]. Berdasarkan perhitungan tersebut, maka diperoleh LOD sebesar 4.080139 ppb dan sensitivitas sebesar 4.91541µA/ppb.



GAMBAR 8
Linieritas kit pendeteksi dengan potensiostat komersil

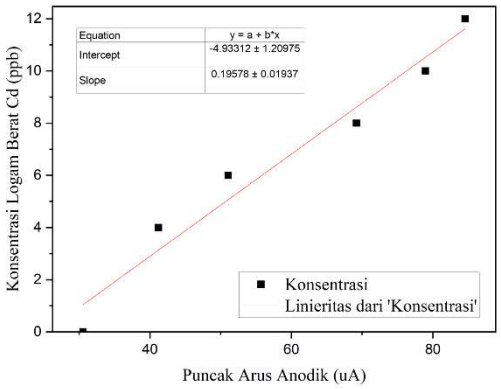
B. Penentuan Konsentrasi Logam Berat Kadmium (Cd)

Dalam pengujian tahap dua, yaitu penentuan konsentrasi logam berat Cd diperlukannya persamaan yang mewakili variabel konsentrasi sebagai variabel dependen dan puncak arus anodik sebagai variabel independen. Dengan kata lain, konsentrasi logam berat Cd akan menjadi variabel y dan puncak arus anodik akan menjadi variabel x. Hal tersebut dilakukan untuk menentukan persamaan yang menentukan besar dari sebuah konsentrasi dipengaruhi oleh puncak arus anodik. Oleh karena itu, diperlukannya data konsentrasi dan respons puncak arus anodiknya. Tabel 1 di bawah ini merupakan data tabel dari puncak arus anodik untuk setiap konsentrasinya yang diperoleh dari hasil akhir.

TABEL 1
Respons puncak arus anodik tiap konsentrasi

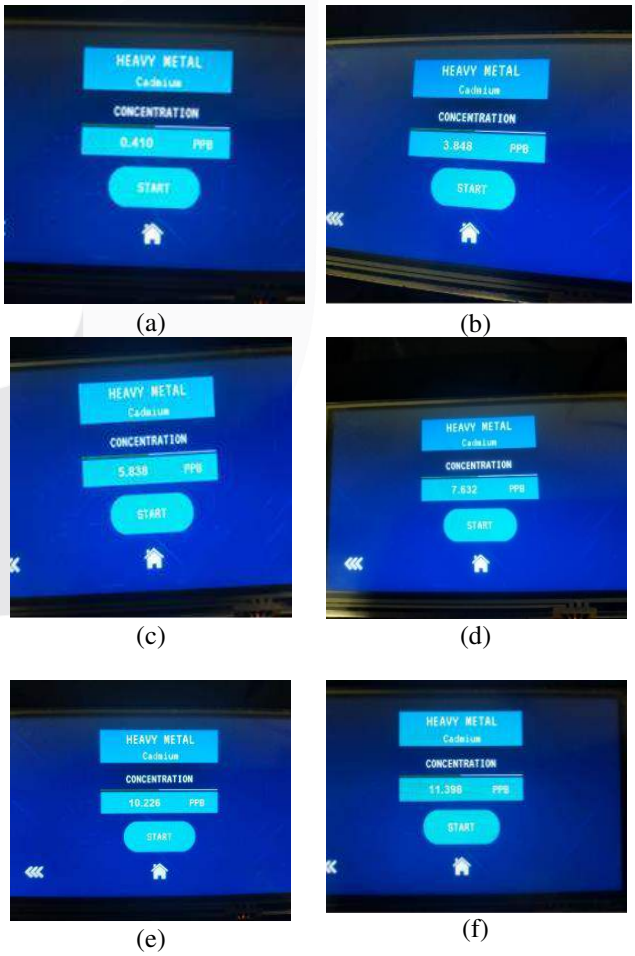
Puncak Arus Anodik (uA)	Konsentrasi (ppb)
30.5499942	0
41.2071395	4
51.0571432	6
69.1857042	8
78.9428482	10
84.5571327	12

Dari data yang ditunjukkan pada Tabel 1 di atas bisa ditentukan linieritas konsentrasi terhadap puncak arus anodik. Dengan kata lain, persamaan linieritas tersebut yang akan menjadi persamaan untuk menentukan konsentrasi yang terjadi berdasarkan respons puncak arus anodik. Gambar 9 di bawah ini merupakan linieritas konsentrasi terhadap puncak arus anodik. Persamaan yang didapatkan adalah y = 0.1958x - 4.9331.



GAMBAR 9
Linieritas untuk penentuan konsentrasi

Berdasarkan persamaan linieritas yang diperoleh tersebut akan dilakukan pengujian tahap dua, yaitu melihat hasil konsentrasi yang tertampil pada kit pendeteksi. Tentunya pengujian dalam tahap ini dilakukan dengan parameter dan perlakuan yang sama dengan pengujian tahap pertama. Hasil pengujian tahap ini ditunjukkan pada Gambar 10 untuk setiap konsentrasi aktualnya. Dapat terlihat bahwa pada konsentrasi aktual 0 ppb didapatkan sebesar 0.410 ppb, 4 ppb sebesar 3.848 ppb, 6 ppb sebesar 5.838 ppb, 8 ppb sebesar 7.632 ppb, 10 ppb sebesar 10.226 ppb, dan 12 ppb sebesar 11.398 ppb.



GAMBAR 10
Hasil pengujian konsentrasi (a) 0 ppb, (b) 4 ppb, (c) 6 ppb, (d) 8 ppb, (e) 10 ppb, dan (f) 12 ppb

Dari hasil pengujian tersebut dapat ditentukan selisih antara konsentrasi kit pendeteksi terhadap konsentrasi aktual. Dari selisih tersebut dapat ditentukan nilai galat dari masing-masing konsentrasi. Perhitungan galat dilakukan dengan persamaan (2).

$$Error = \frac{|Aktual - Eksperimen|}{Aktual} \times 100\% \quad (2)$$

Pada Tabel 2 di bawah ini galat yang terjadi saat pendeteksian 0 ppb tidak dapat ditentukan, 4 ppb sebesar 3.8%, 6 ppb sebesar 2.7%, 8 ppb sebesar 4.6%, 10 ppb sebesar 2.26%, dan 12 ppb sebesar 5.01%. Dari hasil tersebut menunjukkan bahwa galat pada pendeteksian 4 ppb terjadi sebesar 3.8% disebabkan oleh konsentrasi yang memang menjadi LOD dari sistem, yaitu sebesar 4.080139 ppb. Pada konsentrasi 6 ppb terlihat galat menurun yang menandakan bahwa sistem sudah bekerja lebih baik. Dilanjutkan dengan konsentrasi Cd sebesar 8 ppb, sistem kurang stabil dari sebelumnya. Hal tersebut menyebabkan galat pada saat 8 ppb lebih besar dibandingkan dengan 6 ppb. Pada saat pendeteksian 10 ppb, sistem kembali stabil sehingga galat menurun kembali menjadi 2.26%. Pada saat pendeteksian 12 ppb, galat mengalami peningkatan menjadi 5.01%. Hal tersebut bisa disebabkan oleh modifkator pada WE yang mulai tidak stabil sehingga mengganggu proses pendeteksian yang sedang berlangsung [37].

TABEL 2
Galat pengujian konsentrasi

Konsentrasi Aktual (ppb)	Konsentrasi pada Kit (ppb)	Selisih (ppb)	Galat (%)
0	0.41	0.41	-
4	3.848	0.152	3.8
6	5.838	0.162	2.7
8	7.632	0.368	4.6
10	10.226	0.226	2.26
12	11.398	0.602	5.01667

V. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil pengujian kit pendeteksi yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa kit tersebut dapat mendeteksi logam berat Cd dengan potensial puncak anodik yang merepresentasikan oksidasi terjadi saat -0.6 V. Respons terjadinya potensial puncak anodik tersebut adalah puncak arus anodik. Puncak arus anodik tersebut menunjukkan peningkatan seiring dengan meningkatnya konsentrasi. Oleh karena itu, R-Square yang diperoleh dari kit pendeteksi logam berat Cd dapat dikategorikan baik, yaitu sebesar 0.96232. Hasil pengujian satu sistem kit pendeteksi juga menunjukkan LOD dan sesitivitas secara berturut-turut sebesar 4.080139 ppb dan 4.91541µA/ppb. Oleh karena itu, dapat dikatakan bahwa kit pendeteksi logam berat Cd memenuhi solusi dari permasalahan yang ada, yaitu dapat mendeteksi kadar logam berat Cd yang berada di sekitar standar baku sebesar 10 ppb dengan maksimum 12 ppb yang dipergunakan dalam skala laboratorium.

REFERENSI

[1] S. Shara, S. S. Moersidik, and T. E. B. Soesilo, "Potential health risks of heavy metals pollution in the Downstream of Citarum River," in IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, IOP Publishing Ltd, Jan. 2021. doi: 10.1088/1755-1315/623/1/012061.

[2] W. Ahmad, R. D. Alharthy, M. Zubair, M. Ahmed, A. Hameed, and S. Rafique, "Toxic and heavy metals contamination assessment in soil and water to evaluate human health risk," Sci Rep, vol. 11, no. 1, Dec. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-94616-4.

[3] P. P. Indonesia, "Peraturan Pemerintah (PP) Nomor 22 Tahun 2021 tentang Penyelenggaraan Perlindungan dan Pengelolaan Lingkungan Hidup," 2021.

[4] G. Azeh Engwa, P. Udoka Ferdinand, F. Nweke Nwalo, and M. N. Unachukwu, "Mechanism and Health Effects of Heavy Metal Toxicity in Humans," Poisoning in the Modern World - New Tricks for an Old Dog?, Jun. 2019, doi: 10.5772/INTECHOPEN.82511.

[5] T. Hu, Q. Lai, W. Fan, Y. Zhang, and Z. Liu, "Advances in Portable Heavy Metal Ion Sensors," Apr. 01, 2023, MDPI. doi: 10.3390/s23084125.

[6] A. Garciá-Miranda Ferrari, P. Carrington, S. J. Rowley-Neale, and C. E. Banks, "Recent advances in portable heavy metal electrochemical sensing platforms," Oct. 01, 2020, Royal Society of Chemistry. doi: 10.1039/d0ew00407c.

[7] L. Yu et al., "Nanomaterials-Based Ion-Imprinted Electrochemical Sensors for Heavy Metal Ions Detection: A Review," Dec. 01, 2022, MDPI. doi: 10.3390/bios12121096.

[8] J. A. Buledi, S. Amin, & Syed, I. Haider, M. I. Bhanger, and A. R. Solangi, "RECENT DEVELOPMENTS AND INNOVATIVE STRATEGIES IN ENVIRONMENTAL SCIENCES IN EUROPE A review on detection of heavy metals from aqueous media using nanomaterial-based sensors", doi: 10.1007/s11356-020-07865-7/Published.

[9] A. Moutcine et al., "Preparation, characterization and simultaneous electrochemical detection toward Cd (II) and Hg(II) of a phosphate/zinc oxide modified carbon paste electrode," Inorg Chem Commun, vol. 116, Jun. 2020, doi: 10.1016/j.inoche.2020.107911.

[10] J. Liu, G. Zhu, M. Chen, X. Ma, and J. Yang, "Fabrication of electrospun ZnO nanofiber-modified electrode for the determination of trace Cd(II)," Sens Actuators B Chem, vol. 234, pp. 84–91, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.snb.2016.04.073.

[11] N. K. Sekar et al., "Fabrication of Electrochemical Biosensor with ZnO-PVA Nanocomposite Interface for the Detection of Hydrogen Peroxide," J Nanosci

Nanotechnol, vol. 18, no. 6, pp. 4371–4379, Dec. 2017, doi: 10.1166/jnn.2018.15259.

[12] R. Ambrosio et al., "Polymeric nanocomposites membranes with high permittivity based on PVA-ZnO nanoparticles for potential applications in flexible electronics," Polymers (Basel), vol. 10, no. 12, Dec. 2018, doi: 10.3390/polym10121370.

[13] L. A. Malik, A. Bashir, A. Qureashi, and A. H. Pandith, "Detection and removal of heavy metal ions: a review," Environ Chem Lett, vol. 17, no. 4, pp. 1495–1521, Dec. 2019, doi: 10.1007/S10311-019-00891-Z/FIGURES/17.

[14] L. D. Nguyen et al., "An electrochemical sensor based on polyvinyl alcohol/chitosan-thermally reduced graphene composite modified glassy carbon electrode for sensitive voltammetric detection of lead," Sens Actuators B Chem, vol. 345, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.snb.2021.130443.

[15] Mutia Oktarina Permai Yenny, Arief Hartono, Syaiful Anwar, and Yumei Kang, "Assessment of heavy metals pollution in sediment of Citarum River, Indonesia," Jurnal Pengelolaan Sumberdaya Alam dan Lingkungan (Journal of Natural Resources and Environmental Management), vol. 10, no. 4, pp. 584–593, Dec. 2020, doi: 10.29244/jpsl.10.4.584-593.

[16] P. P. Indonesia, "Peraturan Pemerintah (PP) Nomor 22 Tahun 2021 tentang Penyelenggaraan Perlindungan dan Pengelolaan Lingkungan Hidup," 2021.

[17] X. Liu, Y. Yao, Y. Ying, and J. Ping, "Recent advances in nanomaterial-enabled screen-printed electrochemical sensors for heavy metal detection," Jun. 01, 2019, Elsevier B.V. doi: 10.1016/j.trac.2019.03.021.

[18] S. Khan and J. K. Goh, "Development of polymer-based chemical sensor to study the impact of polymer concentration and freeze-thaw cycle on the detection of gallic acid," Int J Electrochem Sci, vol. 15, no. 3, pp. 2307–2325, Mar. 2020, doi: 10.20964/2020.03.40.

[19] S. A. Khan et al., "Performance investigation of ZnO/PVA nanocomposite film for organic solar cell," in Materials Today: Proceedings, Elsevier Ltd, 2021, pp. 2615–2621. doi: 10.1016/j.matpr.2021.05.197.

[20] Y. Liu et al., "Label-Free and Sensitive Determination of Cadmium Ions Using a Ti-Modified Co3 O4-Based Electrochemical Aptasensor," Biosensors (Basel), vol. 10, no. 12, Dec. 2020, doi: 10.3390/BIOS10120195.

[21] T. Hu, Q. Lai, W. Fan, Y. Zhang, and Z. Liu, "Advances in Portable Heavy Metal Ion Sensors," Apr. 01, 2023, MDPI. doi: 10.3390/s23084125.

[22] A. Garciá-Miranda Ferrari, P. Carrington, S. J. Rowley-Neale, and C. E. Banks, "Recent advances in portable heavy metal electrochemical sensing platforms," in Environmental Science: Water Research and Technology, vol. 6, no. 10, Royal Society of Chemistry, 2020, pp. 2676–2690. doi: 10.1039/d0ew00407c.

[23] L. Yu et al., "Nanomaterials-Based Ion-Imprinted Electrochemical Sensors for Heavy Metal Ions Detection: A Review," Dec. 01, 2022, MDPI. doi: 10.3390/bios12121096.

[24] N. Elgrishi, K. J. Rountree, B. D. McCarthy, E. S. Rountree, T. T. Eisenhart, and J. L. Dempsey, "A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry," J Chem Educ, vol. 95, no. 2, pp. 197–206, Feb. 2018, doi: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.

[25] F. H. Pilz and P. Kielb, "Cyclic voltammetry, square wave voltammetry or electrochemical impedance spectroscopy? Interrogating electrochemical approaches for the determination of electron transfer rates of immobilized redox proteins," BBA Advances, vol. 4, Jan. 2023, doi: 10.1016/j.bbadva.2023.100095.

[26] Z. Hirbodvash and P. Berini, "Surface Plasmon Electrochemistry: Tutorial and Review," Mar. 01, 2023, MDPI. doi: 10.3390/chemosensors11030196.

[27] A. W. Colburn, K. J. Levey, D. O'Hare, and J. V. Macpherson, "Lifting the lid on the potentiostat: a beginner's guide to understanding electrochemical circuitry and practical operation," Apr. 14, 2021, Royal Society of Chemistry. doi: 10.1039/d1cp00661d.

[28] "LMP91000 Sensor AFE System: Configurable AFE Potentiostat for Low-Power Chemical Sensing Applications," 2011. [Online]. Available: www.ti.com

[29] J. Monge, O. Postolache, A. Trandabat, S. Macovei, and Ramona Burlacu, "Mobile Potentiostat IoT Compatible," International Conference on Sensing and Instrumentation in IoT Era (ISSI), 2019.

[30] X. Pu et al., "Understanding and Calibration of Charge Storage Mechanism in Cyclic Voltammetry Curves," Angewandte Chemie - International Edition, vol. 60, no. 39, pp. 21310–21318, Sep. 2021, doi: 10.1002/anie.202104167.

[31] G. Wosiak, D. Coelho, E. B. Carneiro-Neto, E. C. Pereira, and M. C. Lopes, "Numerical Resolving of Net Faradaic Current in Fast-Scan Cyclic Voltammetry Considering Induced Charging Currents," Anal Chem, vol. 92, no. 23, pp. 15412–15419, Dec. 2020, doi: 10.1021/acs.analchem.0c03026.

[32] R. H. R. Mohammed, R. Y. A. Hassan, R. Mahmoud, A. A. Farghali, and M. E. M. Hassouna, "Electrochemical determination of cadmium ions in biological and environmental samples using a newly developed sensing platform made of nickel tungstate-doped multi-walled carbon nanotubes," J Appl Electrochem, vol. 54, no. 3, pp. 657–668, Mar. 2024, doi: 10.1007/s10800-023-01976-y.

[33] J. Hou, Y. Fan, X. Ma, X. Dong, and S. Yao, "Effects of modified fly ash doped carbon paste electrodes and metal film electrodes on the determination of trace cadmium(ii) by anodic stripping voltammetry," RSC Adv, vol. 11, no. 28, pp. 17240–17248, Apr. 2021, doi: 10.1039/d0ra07493d.

[34] C. Raril and J. G. Manjunatha, "Sensitive Electrochemical Analysis of Resorcinol using Polymer Modified Carbon Paste Electrode: A Cyclic Voltammetric Study," Analytical & Bioanalytical

Electrochemistry, vol. 10, no. 4, pp. 488–498, Apr. 2018.

[35] V. H. B. Oliveira et al., "A sensitive electrochemical sensor for Pb2+ ions based on ZnO nanofibers functionalized by L-cysteine," J Mol Liq, vol. 309, Jul. 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113041.

[36] A. A. Oladipo, S. D. Oskouei, and M. Gazi, "Metal-organic framework-based nanomaterials as opto-electrochemical sensors for the detection of antibiotics and hormones: A review," 2023, Beilstein-Institut Zur Forderung der Chemischen Wissenschaften. doi: 10.3762/bjnano.14.52.

[37] K. J. Iqbal et al., "Determination of heavy metals (Pb, Cr, As, Hg, and Cd) into the body organs of selected fish, water, sediment, and soil samples from Head Punjnad and Head Taunsa, Punjab, Pakistan," PLoS One, vol. 18, no. 9 September, Sep. 2023, doi: 10.1371/journal.pone.0288163.