



Artikel Penelitian

Modifikasi Elektroda Karbon *Screen-Printed* dengan Magnetit-Silika-Polimer Cetak Ion untuk Sensor Pb(II) Secara *Square Wave Voltammetry* (SWV)

Hedhi Setya Nugraha, Ani Mulyasuryani*, Akhmad Sabarudin, Layta Dinira, Qonitah Fardiyah

Departemen Kimia FMIPA Universitas Brawijaya, Jl. Veteran Malang

INFO ARTIKEL**Riwayat Artikel**

Diterima 4 Oktober 2025

Direvisi 26 November 2025

Tersedia online 31 Desember 2025

*Email Korespondensi:
mulyasuryani@ub.ac.id

DOI: 10.18860/al.v13i2.36777

ABSTRAK

Screen-printed carbon electrodes (SPCE) were modified with $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -ion imprinted polymer (IIP) to enhance Pb^{2+} selectivity. Cyclic voltammetry showed significant improvement in electron transfer kinetics, with diffusion coefficients of $1.79 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ for $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ and $0.0314 \text{ cm}^2/\text{s}$ for $\text{Pb}(\text{II})$, compared to $5.76 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ and $0.00093 \text{ cm}^2/\text{s}$ for bare SPCE. Optimization of square wave voltammetry (SWV) yielded optimal conditions at 0.01 V amplitude and 10 Hz frequency, achieving a detection limit of 0.219 ppb and excellent linearity ($I_p = 0.207C$; $R^2 = 0.998$) within 1–10 ppb. These results demonstrate the potential of $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -IIP-modified SPCE as a selective and sensitive sensor for Pb^{2+} detection in food safety and environmental monitoring.

Keywords: Magnetite Nanoparticle, Cyclic Voltammetry, Lead(II)

Elektroda karbon cetak layar (SPCE) telah dimodifikasi dengan $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -ion imprinted polymer (IIP) untuk meningkatkan selektivitas terhadap ion Pb^{2+} . Hasil voltametri siklik menunjukkan peningkatan signifikan pada kinetika transfer elektron, dengan koefisien difusi masing-masing $1,79 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ untuk $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ dan $0,0314 \text{ cm}^2/\text{s}$ untuk $\text{Pb}(\text{II})$, dibandingkan SPCE tanpa modifikasi ($5,76 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ dan $0,00093 \text{ cm}^2/\text{s}$). Optimasi parameter square wave voltammetry (SWV) menghasilkan kondisi optimum pada amplitudo 0,01 V dan frekuensi 10 Hz, dengan batas deteksi (LOD) 0,219 ppb serta linearitas sangat baik ($I_p = 0,207C$; $R^2 = 0,998$) pada rentang konsentrasi 1–10 ppb. Temuan ini menunjukkan bahwa SPCE termodifikasi $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ -IIP berpotensi sebagai sensor yang selektif dan sensitif untuk deteksi Pb^{2+} dalam aplikasi keamanan pangan dan pemantauan lingkungan.

Kata Kunci: Nanopartikel Magnetit, Voltametri Siklik, Timbal(II)

1. Pendahuluan

Logam berat merupakan kontaminan toksik yang dapat terakumulasi dalam lingkungan, termasuk pada air minum. Salah satu logam berat yang paling berbahaya adalah timbal (Pb^{2+}), yang diketahui bersifat neurotoksik dan mampu mengganggu perkembangan otak serta sistem saraf [1]. Berdasarkan Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia No. 492/Menkes/Per/IV/2010, batas maksimum kadar Pb^{2+} dalam air minum adalah 0,01 mg/L. Paparan kronis terhadap Pb^{2+} dapat menimbulkan gangguan kognitif, perilaku, maupun perkembangan fisik, sehingga pemantauan rutin kadar Pb^{2+} dalam air minum menjadi sangat penting untuk menjamin keamanan konsumsi [1].

Berbagai metode telah dikembangkan untuk mendeteksi logam berat, antara lain spektrometri fluoresensi [2], spektroskopi serapan atom (AAS) [3], dan spektrometri massa dengan plasma terinduksi (ICP-MS) [4]. Meskipun metode tersebut sensitif dan andal, keterbatasan berupa biaya tinggi, prosedur kompleks, serta kebutuhan instrumen khusus

membuatnya kurang praktis untuk analisis rutin. Alternatif yang menjanjikan adalah metode elektrokimia, yang menawarkan keunggulan berupa sensitivitas dan selektivitas tinggi, analisis cepat, biaya rendah, serta potensi portabilitas untuk pengujian langsung sampel lingkungan. Salah satu teknik elektrokimia yang banyak digunakan adalah voltametri gelombang persegi (SWV), yang memiliki resolusi lebih tinggi dan waktu analisis lebih singkat dibandingkan teknik voltametri lainnya, seperti voltametri sapuan linier (LSV) maupun voltametri pulsa diferensial (DPV) [5]. Optimasi variabel SWV, termasuk frekuensi dan amplitudo, menjadi penting karena mempengaruhi difusi massa analit dan respon arus pada permukaan elektroda [6].

Sensor berbasis elektroda karbon cetak layar (SPCE) telah banyak dikembangkan untuk mendeteksi ion Pb^{2+} karena sifatnya yang praktis dan ekonomis. Namun, keterbatasan utama yang masih ditemui adalah rendahnya selektivitas akibat adanya interferensi dari ion lain dalam sampel [7], [8], [9]. Untuk mengatasi hal tersebut, modifikasi elektroda dengan material hibrida menjadi strategi yang potensial. Hal ini dikarenakan kombinasi dua atau lebih material aktif yang terdapat pada material hibrida seperti nanokarbon, nanopartikel logam, polimer fungsional, atau struktur berpori, menghasilkan permukaan elektroda dengan situs pengikatan yang lebih spesifik terhadap ion Pb^{2+} . Gugus fungsional tertentu pada material hibrida mampu berinteraksi secara selektif melalui mekanisme koordinasi logam–ligan atau adsorpsi elektrostatis, sehingga ion Pb^{2+} terakumulasi lebih kuat di permukaan elektroda dibandingkan ion pengganggu lainnya. Selain itu, struktur hibrida umumnya memiliki luas permukaan yang lebih besar, sehingga jumlah situs aktif untuk penjerapan ion bertambah, dan diharapkan dapat meningkatkan selektivitas dan akurasi deteksi [10], [11].

Salah satu material hibrida yang banyak digunakan untuk meningkatkan kinerja sensor elektrokimia adalah $Fe_3O_4@SiO_2$, karena struktur inti–cangkangnya menawarkan keunggulan baik dari aspek stabilitas maupun kemampuan interaksi kimia dengan analit. Material ini memiliki sifat magnetik, stabilitas kimia, serta kemampuan fungsionalisasi permukaan yang baik, sehingga sangat mendukung peningkatan kinerja sensor. Inti Fe_3O_4 berfungsi memberikan kemampuan pemisahan ion Pb^{2+} secara magnetik pada permukaan elektroda, sehingga ion target dapat ditarik dan terkonsentrasi di sekitar elektroda sebelum proses pengukuran. Hal ini secara langsung meningkatkan sensitivitas dan efisiensi akumulasi ion Pb^{2+} . Sementara itu, lapisan SiO_2 berperan sebagai pelindung yang mencegah aglomerasi Fe_3O_4 serta memberikan permukaan yang stabil dan mudah dimodifikasi dengan berbagai gugus fungsional (misalnya $-NH_2$, $-COOH$, atau ligan pengompleks ion logam). Kemudahan fungsionalisasi ini memungkinkan pembentukan interaksi yang lebih spesifik antara ion Pb^{2+} dan permukaan material, sehingga selektivitas sensor meningkat meskipun terdapat ion pengganggu dalam sampel. Dengan demikian, kombinasi inti magnetik Fe_3O_4 dan cangkang SiO_2 menghasilkan material hibrida yang stabil, dapat diperkaya fungsinya, serta efektif dalam meningkatkan sensitivitas dan selektivitas deteksi ion Pb^{2+} [12], [13].

Selain itu, karakterisasi elektrokimia seperti penentuan koefisien difusi merupakan langkah penting dalam penelitian elektroanalitik, karena memberikan informasi mendasar mengenai laju transportasi ion dalam larutan [5]. Sistem standar kalium ferro/ferrisianida sering digunakan sebagai model karena sifat difusinya stabil dan hasil pengukurannya konsisten [14]. Dengan demikian, penelitian ini difokuskan pada karakterisasi elektrokimia SPCE termodifikasi $Fe_3O_4@SiO_2$ -IIP melalui penentuan koefisien difusi, sekaligus optimasi kondisi SWV, untuk mengembangkan sensor Pb^{2+} yang sensitif dan selektif dengan potensi aplikasi pada keamanan pangan dan pemantauan lingkungan.

2. Bahan dan Metode

2.1 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah: nanopartikel Fe_3O_4 (*Sigma Aldrich*), (3-Aminopropil)triethoxysilane (*Sigma Aldrich*), larutan tetraetil ortosilikat (*Sigma Aldrich*), larutan metanol (*Merck*), larutan 2-Propanol (*Merck*), larutan amonia 25% (*Merck*), padatan timbal-asetat trihidrat (*Merck*), larutan asetat glasial 98% (*Merck*), padatan kalium ferrisianida (*Merck*), padatan kalium ferrosianida trihidrat (*Merck*), padatan kalium klorida (*Merck*), dan larutan asam nitrat 65% (*Merck*). Perangkat lunak dan komputer yang digunakan adalah komponen berupa DropSens Autohm dan DropView200.

2.2 Metode

2.2.1 Preparasi $Fe_3O_4@SiO_2$

Nanopartikel Fe_3O_4 2,0027 gram dimasukkan ke dalam erlenmeyer 250 mL, ditambah 100 mL 2-propanol, 8 mL NH_4OH , 13.3 mL TEOS, dan 8 mL akuades. Campuran dikocok dengan *shaker* pada kecepatan 180 rpm. Setelah 12 jam, nanopartikel $Fe_3O_4@SiO_2$ dipisahkan dan dicuci dengan akuades hingga bebas amonia, dipindahkan ke dalam kaca arloji dan dipanaskan pada suhu 60°C selama 30 menit. Nanopartikel $Fe_3O_4@SiO_2$ dimasukkan ke dalam 50 mL metanol (campuran A) [15].

2.2.2 Preparasi $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-IIP-Pb}^{2+}$

2,1104 gram $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dimasukkan ke dalam erlenmeyer 100 mL, ditambah 60 mL metanol pada suhu 68°C , ditambah 4 mL APTES dan diaduk dengan pengaduk magnet selama 1 jam, ditambah campuran A, pengadukan dilanjutkan hingga 24 jam pada suhu 41°C . $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-IIP-Pb}^{2+}$ dipisahkan, dicuci dengan 3x50 mL metanol, 3x50 mL asam asetat 6%, dan akuades hingga bebas asam asetat dengan pengecekan pH. $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-IIP-Pb}^{2+}$ dipisahkan dan dipanaskan pada suhu 60°C selama 30 menit [15].

2.2.3 Modifikasi Elektroda

0,1027 gram $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-IIP-Pb}^{2+}$, ditambah 3 tetes kitosan 1% dan diaduk hingga membentuk pasta. Pasta diambil dengan bantuan kuas dan diaplikasikan pada permukaan elektroda karbon cetak layar (SPCE), dipanaskan pada suhu 60°C selama 15 menit dan didinginkan dalam desikator selama 5 menit, dihasilkan SPCE termodifikasi $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-IIP-Pb}^{2+}$ (SPCE-IIP) [16].

2.2.4 Penentuan Karakter Elektrokimia SPCE- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$

Larutan $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 5 mM dalam M KCl 0.1 M dipipet 100 μL , ditempatkan pada permukaan SPCE- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2\text{-IIP}$ yang telah tersambung dengan potensiostat. Dropview dijalankan dengan memilih metode voltametri siklik. Range potensial pada -0,5 hingga 1,0 V, step potensial 0.01 V, dan laju pindai (*scan rate*) 50 ; 100 ; 150 ; 200 V/s, masing-masing diulangi lima kali [16]. Hal yang sama dilakukan untuk larutan $\text{Pb}(\text{II})$ 20 ppm dengan skala potensial -1,0 V hingga -0,2 V. Sebagai pembandingan, kedua prosedur di atas dilakukan pada SPCE tanpa modifikasi.

2.2.5 Penentuan Kondisi Optimum Voltametri Gelombang Persegi

Penentuan kondisi optimum dengan mengukur larutan Pb 20 mg/L menggunakan SPCE- $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ secara SWV pada potensial -1.0 hingga -0.2 V, step potensial 0.01 V, variasi frekuensi 5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 25 Hz dan variasi amplitudo 0.001 ; 0.005 ; 0.01 ; 0.05 ; 0.1 mV [16]. Masing-masing diulangi sebanyak lima kali. Hasil pengukuran yang didapatkan adalah voltamogram hubungan antara potensial dengan arus. Kondisi optimum yang menghasilkan arus puncak yang lebih baik akan digunakan untuk pengukuran selanjutnya yaitu untuk penentuan kadar ion Pb^{2+} .

2.2.6 Penentuan Kadar Ion Pb^{2+} dalam Sampel

Pembuatan kurva kalibrasi linier dengan variasi konsentrasi larutan $\text{Pb}(\text{II})$ 0, 1, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 40, 60, 80, dan 100 ppb. Pengukuran dengan metode SWV pada kisaran potensial -0,8 hingga -0,2 V, amplitudo 0,01 V, dan frekuensi 10 Hz. Masing-masing diulangi lima kali. Penentuan kadar ion Pb^{2+} dengan mengukur larutan sampel A, B, dan C dengan metode SWV (kisaran potensial -0,8 hingga -0,2 V, amplitudo 0,01 V, dan frekuensi 10 Hz) [16]. Preparasi sampel melalui pengenceran 1 mL larutan HNO_3 1 M dengan masing-masing sampel A, B dan, C hingga 10 mL.

2.2.7 Analisa Data

Data rata-rata arus puncak anodik dan katodik yang diperoleh dari voltamogram siklik larutan $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 5 mM dalam M KCl 0.1 M menggunakan SPCE maupun SPCE-IIP di plot dalam kurva hubungan terhadap akar kuadrat laju pindai. Persamaan regresi $y = ax$ sejalan dengan persamaan Randles-Sevcik [14].

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (1)$$

dengan I_p adalah arus puncak (A), n jumlah elektron yang terlibat, A luas permukaan elektroda (cm^2) dalam hal ini luas permukaan SPCE yang digunakan yaitu 0,11 cm^2 , D koefisien difusi (cm^2/s), C konsentrasi analit (mol/cm^3), dan v laju pindai (V/s). Dengan demikian koefisien difusi dapat dihitung melalui persamaan:

$$D = \left(\frac{a}{(2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C} \right)^2 \quad (2)$$

Nilai koefisien difusi masing-masing puncak (anodik dan katodik) baik dengan SPCE maupun SPCE-IIP yang diperoleh di plot dalam diagram batang. Prosedur serupa dilakukan pada data rata-rata arus puncak anodik dan katodik larutan $\text{Pb}(\text{II})$.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Penentuan Karakter Elektrokimia SPCE-Fe₃O₄@SiO₂

Salah satu karakter elektrokimia elektroda suatu sensor adalah koefisien difusi. Koefisien difusi (D) menggambarkan kemampuan spesi elektroaktif untuk bermigrasi menuju permukaan elektroda, sehingga nilai D yang tinggi akan mempercepat proses difusi analit dan meningkatkan laju reaksi redoks baik di katoda maupun anoda. Pada katoda, nilai D yang memadai memastikan spesi tereduksi dapat mencapai permukaan elektroda dengan cepat untuk mengalami reduksi, sedangkan di anoda, nilai D yang tinggi mendorong terjadinya reaksi oksidasi dari analit pada permukaan elektroda [17].

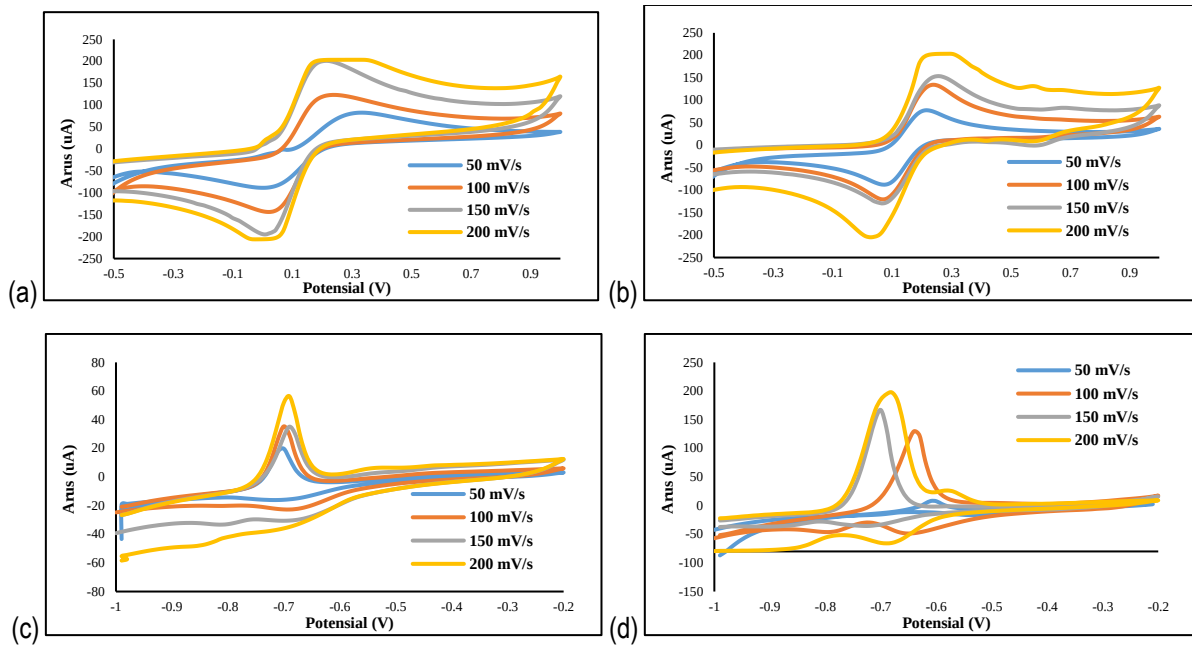
Koefisien difusi ditentukan pada larutan Fe(CN)₆^{3-/4-} dan larutan Pb(II). Pasangan redoks Fe(CN)₆^{3-/4-} telah menjadi sistem model standar dalam banyak studi elektrokimia, sehingga data referensinya sangat melimpah untuk keperluan kalibrasi dan validasi [18], [19]. Sedangkan penggunaan larutan Pb(II) untuk menentukan koefisien difusi didasarkan pada kebutuhan untuk memastikan konsistensi dan relevansi hasil pengukuran dengan aplikasi nyata pada ion Pb²⁺. Selain itu, hasil pengukuran ini membantu dalam mengoptimasi modifikasi elektroda, seperti penambahan material Fe₃O₄@SiO₂-IIP(Pb²⁺), dengan membandingkan nilai D sebelum dan setelah modifikasi. Data tersebut di plot dalam kurva terhadap akar dari laju pindai. Nilai koefisien difusi kemudian dihitung berdasarkan persamaan (2) yang diperoleh dengan menurunkan persamaan (1).

Gambar 3 (a) menunjukkan perbandingan di mana pada larutan Fe(CN)₆^{3-/4-}, SPCE-Fe₃O₄@SiO₂ memiliki koefisien difusi 4 kali lebih besar dibandingkan SPCE tanpa modifikasi. Peningkatan nilai koefisien difusi ini menunjukkan bahwa modifikasi pada permukaan elektroda mampu meningkatkan kinerja elektroda melalui luas permukaan aktif yang diperbesar, dan peningkatan konduktivitas oleh material komposit Fe₃O₄@SiO₂ [20]. Nilai yang lebih tinggi pada puncak katodik mengindikasikan laju reaksi reduksi ion Fe³⁺ menjadi ion Fe²⁺ cenderung lebih cepat dibandingkan reaksi oksidasi ion Fe²⁺ menjadi ion Fe³⁺. Hasil ini menunjukkan bahwa modifikasi dengan Fe₃O₄@SiO₂-IIP-Pb²⁺ secara efektif meningkatkan kemampuan transfer massa pada permukaan elektroda. Peningkatan ini sesuai dengan karakteristik material komposit yang dikenal dapat memperbaiki sifat elektrokatalitik suatu elektroda [12].

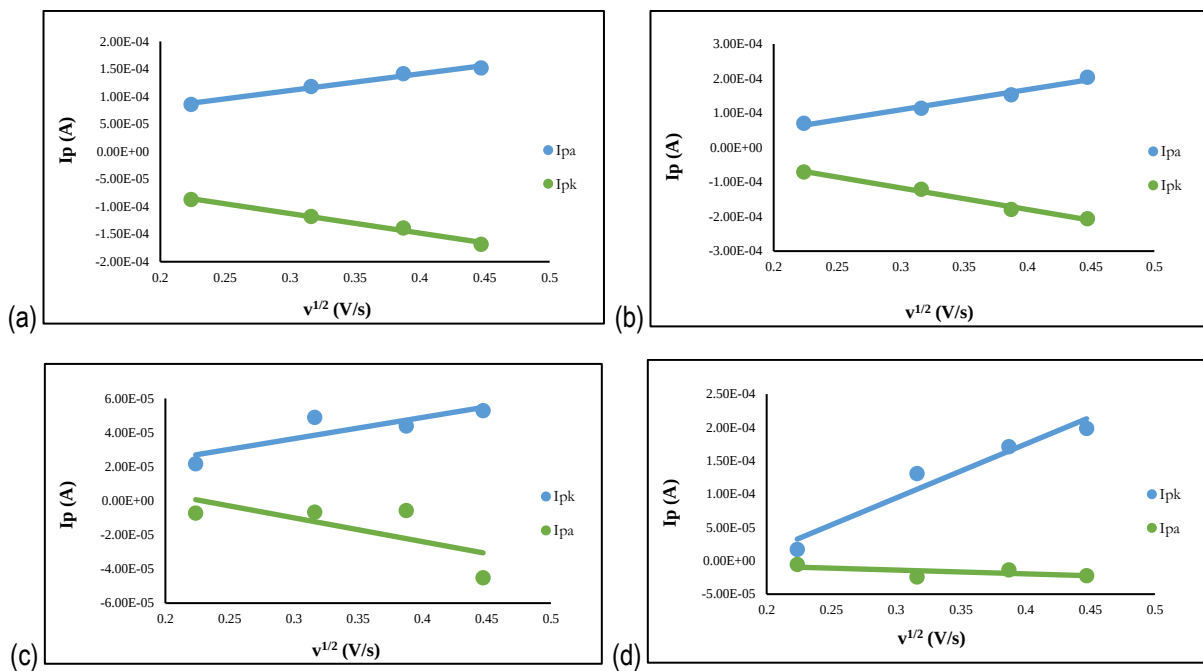
Sedangkan pada larutan Pb(II), SPCE-Fe₃O₄@SiO₂ menunjukkan peningkatan yang signifikan dalam nilai koefisien difusi hingga 42 kali lebih besar dibanding SPCE tanpa modifikasi seperti pada **Gambar 3 (b)**. Peningkatan nilai koefisien difusi ini diakibatkan oleh efektivitas modifikasi Fe₃O₄@SiO₂-IIP(Pb²⁺) dalam meningkatkan selektivitas elektroda terhadap ion Pb²⁺. Nilai koefisien difusi yang lebih tinggi pada proses katodik menunjukkan bahwa lapisan Fe₃O₄@SiO₂-IIP(Pb²⁺) lebih dominan dalam memfasilitasi proses reduksi ion Pb²⁺ dari larutan menuju permukaan elektroda. Ion Pb²⁺ yang telah terperangkap dalam cetakan akan sulit untuk terlepas atau teroksidasi kembali sehingga laju transfer elektron menjadi lebih lambat dengan nilai koefisien difusi yang lebih rendah [21].

Pengaruh laju pindai terhadap potensial puncak anodik (E_{pa}) dan potensial puncak katodik (E_{pk}) SPCE maupun pada SPCE-Fe₃O₄@SiO₂ (**Tabel 1**) pada larutan Fe(CN)₆^{3-/4-} menunjukkan bahwa seiring dengan meningkatnya laju pindai, maka potensial puncak anodik (E_{pa}) bergeser ke arah yang lebih positif dan potensial puncak katodik (E_{pk}) bergeser ke arah yang lebih negatif. Hal ini terjadi dikarenakan pada laju pindai yang tinggi, waktu untuk mencapai kesetimbangan reaksi berkurang, sehingga dibutuhkan potensial lebih besar untuk mendorong terjadinya reaksi redoks [22].

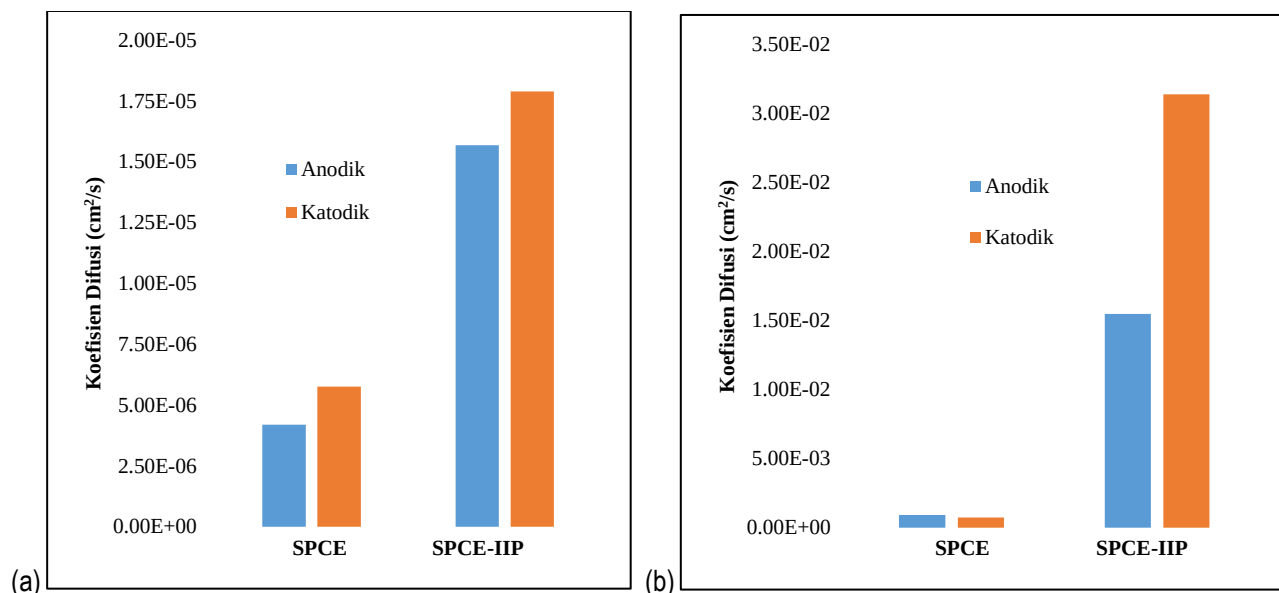
Sementara itu, hasil pengukuran (**Tabel 2**) menunjukkan bahwa pada elektroda tanpa modifikasi (SPCE), potensial puncak (E_p) dan arus puncak (I_p) yang terukur pada larutan Pb(II) tidak linier saat laju pindai dinaikkan. Hal ini terjadi karena permukaan SPCE tidak memiliki sifat khusus untuk mengikat ion Pb²⁺, sehingga reaksi redoks tidak seimbang. Ketidakseimbangan ini muncul karena logam timbal yang mengendap selama reduksi tidak terdistribusi merata di permukaan elektroda berpengaruh terhadap arus dan potensial yang terukur. Sedangkan SPCE-IIP memiliki hasil pengukuran yang lebih stabil (**Tabel 2**) di mana potensial puncak (E_p) bergeser ke arah lebih negatif dan arus puncak (I_p) bergeser ke arah lebih positif seiring peningkatan laju pindai. Hadirnya cetakan ion Pb²⁺ pada permukaan elektroda termodifikasi Fe₃O₄@SiO₂-IIP(Pb²⁺) mengakibatkan reduksi ion Pb²⁺ menjadi lebih efektif yang ditunjukkan oleh nilai arus puncak katodik (I_{pk}) meningkat seiring peningkatan laju pindai [23].



Gambar 1. Voltamogram larutan $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ 5 mM dalam 0,1 M KCl. SPCE (a) SPCE-IIP (b). Voltamogram larutan Pb(II) 20 ppm dalam 0,1 M HNO_3 . SPCE (c) SPCE-IIP (d)



Gambar 2. Kurva hubungan arus puncak dan laju pindai pada larutan $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$ 5 mM dalam 0,1 M KCl. SPCE (a) SPCE-IIP (b). Kurva hubungan arus puncak dan laju pindai pada larutan Pb(II) 20 ppm dalam HNO_3 0,1 M. SPCE (c) SPCE- $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ (d)



Gambar 3. Perbandingan koefisien difusi. Larutan standar Fe(CN)₆^{3-/4-} dalam KCl 0,1 M (a) ; Larutan Pb(II) 20 ppm dalam HNO₃ 0,1 M (b)

Tabel 1. Parameter analisis voltametri siklik larutan standar Fe(CN)₆^{3-/4-} 5 mM dalam KCl 0,1 M

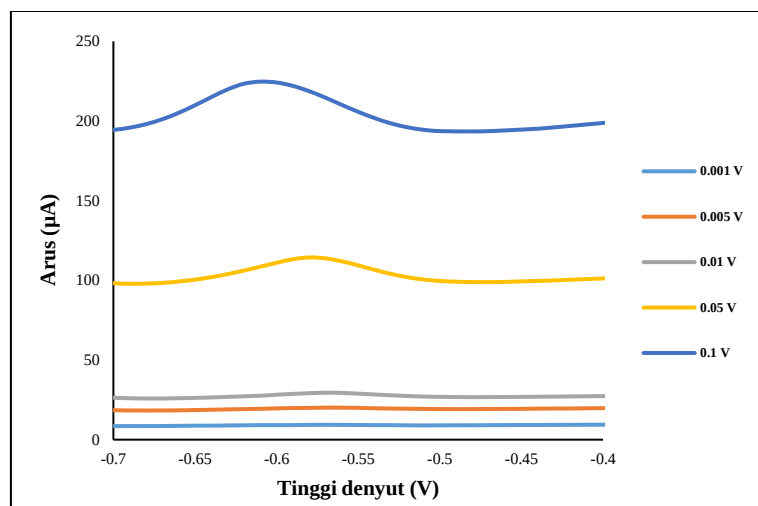
Laju pindai (mV/s)	E_{pa} (V)		I_{pa} (μA)		E_{pk} (V)		I_{pk} (μA)	
	SPCE	SPCE-Fe ₃ O ₄ @Si O ₂	SPCE	SPCE-Fe ₃ O ₄ @Si O ₂	SPCE	SPCE-Fe ₃ O ₄ @Si O ₂	SPCE	SPCE-Fe ₃ O ₄ @Si O ₂
50	0,212	0,230	85,301	69,726	0,076	0,004	-86,830	-70,722
100	0,230	0,230	118,157	113,660	0,070	0,022	-118,042	-120,706
150	0,240	0,254	141,333	152,740	0,064	0,010	-138,902	-179,007
200	0,302	0,332	151,638	203,450	0,057	0,010	-168,304	-206,084

Tabel 2. Parameter analisis voltametri siklik larutan Pb(II) 20 ppm dalam HNO₃ 0,1 M

Laju pindai (mV/s)	E_{pa} (V)		I_{pa} (μA)		E_{pk} (V)		I_{pk} (μA)	
	SPCE	SPCE-Fe ₃ O ₄ @Si O ₂	SPCE	SPCE-Fe ₃ O ₄ @Si O ₂	SPCE	SPCE-Fe ₃ O ₄ @Si O ₂	SPCE	SPCE-Fe ₃ O ₄ @Si O ₂
50	-0,72	-0,548	-7,102	-5,489	-0,718	-0,602	21,725	16,984
100	-0,69	-0,636	-6,539	-24,218	-0,696	-0,626	48,949	130,813
150	-0,71	-0,738	-5,635	-13,524	-0,704	-0,688	43,907	171,154
200	-0,806	-0,710	-44,978	-22,256	-0,700	-0,696	52,870	198,536

3.2 Penentuan Kondisi Optimum Operasional

Variabel yang dioptimasi pada pengukuran secara SWV adalah amplitudo dan frekuensi untuk larutan Pb 20 ppm dalam HNO₃ 0,1 M. Hasil penelitian optimasi amplitudo ditampilkan pada **Gambar 4** dan **Tabel 3**. Amplitudo pada metode voltametri amplitudo berfungsi untuk mengurangi arus pengisian dan perbaharuan lapisan difusi pada permukaan elektroda [5].

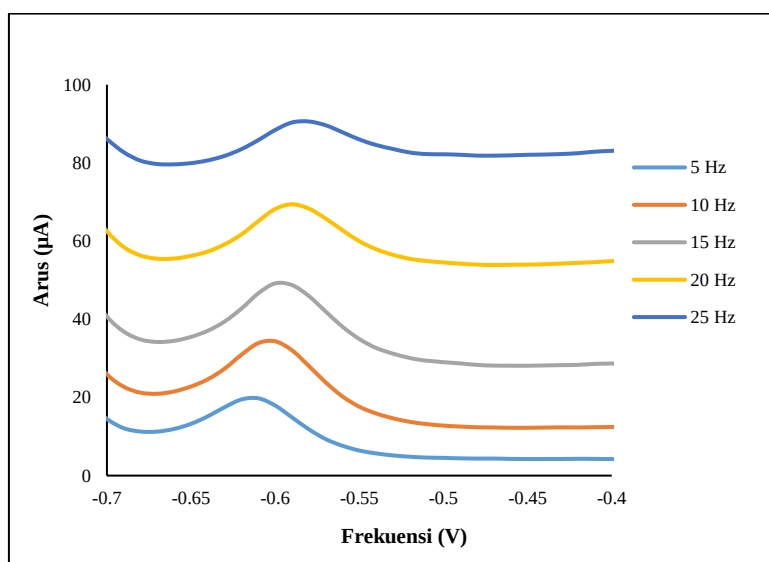


Gambar 4. Voltamogram SWV pengaruh amplitudo terhadap arus puncak.

Tabel 3. Pengaruh amplitudo terhadap arus puncak

Amplitudo (V)	Rata-rata E_p (V)	Rata-rata I_p (μA)
0,001	-0,570	0,716
0,005	-0,572	2,487
0,01	-0,574	3,457
0,05	-0,576	11,578
0,1	-0,602	21,277

Ketika diterapkan amplitudo yang semakin besar, maka potensial puncak akan bergeser ke arah negatif dan semakin tinggi arus puncak yang dihasilkan seperti pada **Tabel 3**. Hal ini disebabkan semakin besar amplitudo yang diterapkan, maka akan semakin kecil arus pengisian yang terjadi sehingga reaksi elektrokimia yang terjadi pada permukaan elektroda semakin banyak dan mempengaruhi tinggi arus puncak yang terukur [5].



Gambar 5. Voltamogram SWV pengaruh frekuensi terhadap arus puncak.

Tabel 4. Pengaruh frekuensi terhadap arus puncak.

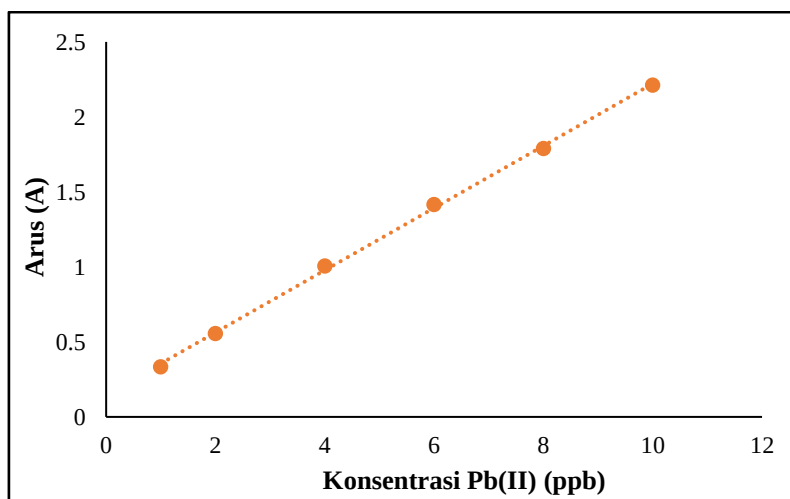
Frekuensi	Rata-rata E_p (V)	Rata-rata I_p (μA)
5	-0,612	1,464
10	-0,604	2,125
15	-0,598	2,483
20	-0,586	2,781
25	-0,578	3,344

Frekuensi mengacu pada banyaknya siklus potensial yang terjadi per satuan waktu. Peningkatan frekuensi menyebabkan amplitudo yang diterapkan menjadi lebih kecil, namun jumlah siklus yang terjadi justru bertambah. Akibatnya, semakin tinggi frekuensi yang digunakan, semakin banyak siklus potensial yang dapat dilakukan dalam waktu tertentu, yang pada akhirnya menghasilkan nilai arus puncak yang lebih besar [24]. Hasil dari pengukuran diplotkan pada kurva hubungan potensial oksidasi terhadap arus puncak. Dari **Tabel 4** tersebut, dapat diketahui frekuensi akan berpengaruh terhadap tinggi arus puncak dan potensial puncak. Apabila frekuensi yang diterapkan semakin tinggi maka potensial puncak akan bergeser ke arah lebih positif seiring dengan naiknya frekuensi, begitu pula dengan arus puncak [24].

Pada penelitian ini dipilih kondisi pengukuran amplitudo 0,01 V dan frekuensi 10 Hz. Pemilihan kondisi ini berdasarkan baseline hasil pengukuran, kehalusan dan kesimetrisan bentuk kurva, serta tinggi arus puncak. Kondisi pengukuran yang memenuhi kriteria tersebut adalah amplitudo 0,01 V dan frekuensi 10 Hz, sehingga kondisi optimum SWV dipilih pada amplitudo 0,01 V dan frekuensi 10 Hz.

3.3 Penentuan Kadar Ion Pb^{2+} dalam Sampel Air

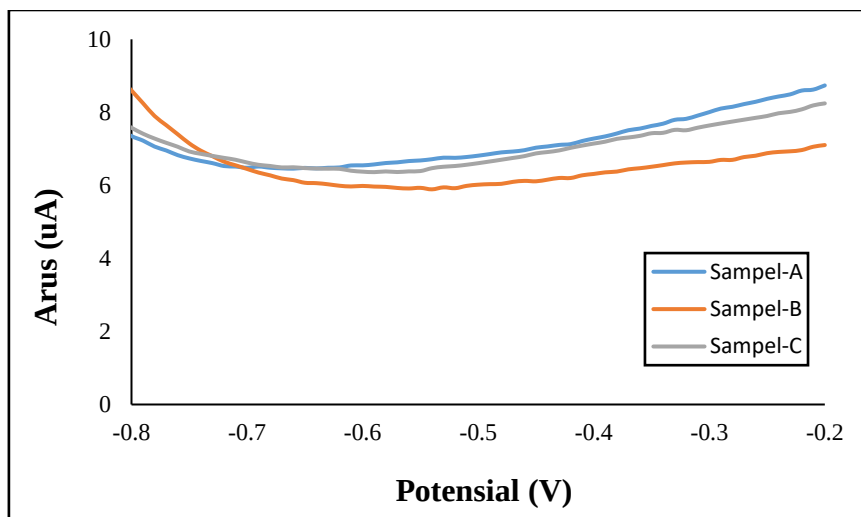
Penentuan parameter analisis pengukuran metode SWV meliputi kisaran konsentrasi linier, batas deteksi, kepekaan, dan akurasi diperoleh dari pengukuran larutan $Pb(II)$ dengan konsentrasi 0-100 ppb. Kisaran konsentrasi linier diperoleh pada konsentrasi 1-10 ppb sesuai dengan **Gambar 6**. **Gambar 6** menunjukkan kurva baku pengukuran ion Pb^{2+} . Kepekaan pengukuran diperoleh dari kemiringan persamaan regresi linier pada kurva kalibrasi ion Pb^{2+} **Gambar 6** $I_p = 0,207 C$, yaitu 0,207 ppb/ μA . Akurasi pengukuran diperoleh dari nilai R^2 persamaan regresi yaitu 0,998. Batas deteksi ($S/N=3$) dari pengukuran ion Pb^{2+} dengan metode SWV adalah 0,219 ppb. Pengukuran ion Pb^{2+} pada metode ini dilakukan pada kondisi optimum yaitu pada amplitudo 0,01 V dan frekuensi 10 Hz. Hal ini menunjukkan bahwa metode ini sangat efektif untuk menentukan konsentrasi ion Pb^{2+} .

**Gambar 6.** Kurva kalibrasi pengukuran ion Pb^{2+}

Sebagai perbandingan, Zhang dkk, menggunakan elektroda termodifikasi $Fe_3O_4@SiO_2$ dengan voltametri pulsa diferensial (DPV), melaporkan LOD yang lebih tinggi (3,416 ppb) dan rentang konsentrasi linier lebih lebar (20–16.560 ppb) [25]. Di sisi lain, Orachai dkk, memanfaatkan SPCE termodifikasi AuNPs (DPV), dengan LOD lebih rendah (4,4 ppb) pada rentang yang lebih luas (10–1000 ppb) [26]. Sementara itu, Dinu et al. mencapai LOD 3,188 ppb menggunakan SPE termodifikasi Fe_3O_4 -MWCNT (SWV), tetapi dengan rentang konsentrasi lebih tinggi (2.898–16.560 ppb), menunjukkan bahwa sensor mereka lebih cocok untuk sampel dengan kontaminasi sedang [7].

Tabel 5. Perbandingan sejumlah penelitian lainnya

Elektroda	LOD (ppb)	Rentang konsentrasi Linier (ppb)	Ref.
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂	3,416	20-16,560	[25]
AuNPs-SPCE	4,4	10-1000	[26]
Fe ₃ O ₄ -MWCNT	3,188	2,898-16,650	[7]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -IIP	0,219	1-10	Penelitian ini

**Gambar 7.** Voltamogram SWV ketiga sampel air minum.

Penentuan kandungan ion Pb²⁺ dalam sampel air minum digunakan tiga sampel air minum dalam kemasan. Ketiga sampel dilakukan pengukuran dengan metode SWV dan menggunakan SPCE-IIP melalui teknik kurva kalibrasi. Preparasi sampel dilakukan meliputi mengencerkan larutan HNO₃ 1 M dengan sampel air minum. Berdasarkan voltamogram yang diperoleh (**Gambar 7**), ketiga sampel air minum (A, B, dan C) tidak menunjukkan puncak arus yang signifikan dalam rentang potensial -0,8 hingga -0,2 V. Hal ini dapat disebabkan oleh sejumlah faktor seperti kandungan ion Pb²⁺ dalam sampel berada di bawah batas deteksi metode SWV yang digunakan, mengingat air minum umumnya memiliki kadar logam berat yang sangat rendah (< 10 ppb) [27] atau parameter pengukuran seperti amplitudo gelombang atau waktu akumulasi belum optimal untuk mendeteksi konsentrasi analit yang sangat rendah. Oleh karena itu, melalui metode SWV yang dilakukan ini tidak terdeteksi adanya ion Pb²⁺ dalam ketiga sampel air minum.

4. Kesimpulan

Hasil penelitian menunjukkan bahwa modifikasi SPCE dengan Fe₃O₄@SiO₂-ion imprinted polymer (IIP) mampu meningkatkan performa elektrokimia secara signifikan. Koefisien difusi pada larutan standar [Fe(CN)₆]^{3-/4-} dan Pb(II) tercatat masing-masing sekitar empat kali dan 42 kali lebih besar dibandingkan SPCE tanpa modifikasi, yang mengindikasikan peningkatan kemampuan transfer elektron serta selektivitas permukaan elektroda terhadap ion Pb²⁺. Optimasi parameter square wave voltammetry (SWV) mengonfirmasi bahwa amplitudo dan frekuensi berpengaruh nyata terhadap arus puncak, dengan kondisi optimum diperoleh pada amplitudo 0,01 V dan frekuensi 10 Hz. Penerapan metode ini pada sampel air minum dalam kemasan tidak menunjukkan adanya kandungan Pb²⁺, sehingga mengindikasikan bahwa air yang diuji memenuhi persyaratan kualitas sesuai ambang batas yang ditetapkan. Dengan demikian, SPCE termodifikasi Fe₃O₄@SiO₂-IIP berpotensi digunakan sebagai sensor yang selektif dan sensitif untuk deteksi Pb²⁺ pada aplikasi keamanan pangan dan pemantauan lingkungan.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih kepada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Brawijaya, atas pendanaan riset ini melalui Hibah Penelitian Internal FMIPA UB 2025.

Daftar Pustaka

- [1] D. Ramírez Ortega *et al.*, "Cognitive impairment induced by lead exposure during lifespan: Mechanisms of lead neurotoxicity," *Toxics*, vol. 9, no. 2, pp. 1–30, 2021, doi: 10.3390/toxics9020023.
- [2] J. Peng *et al.*, "Silica Nanoparticle-Enhanced Fluorescent Sensor Array for Heavy Metal Ions Detection in Colloid Solution," *Anal. Chem.*, vol. 90, no. 3, pp. 1628–1634, 2018, doi: 10.1021/acs.analchem.7b02883.
- [3] V. Kazantzi, A. Kabir, K. G. Furton, and A. Anthemidis, "Fabric fiber sorbent extraction for on-line toxic metal determination by atomic absorption spectrometry: Determination of lead and cadmium in energy and soft drinks," *Microchem. J.*, vol. 137, pp. 285–291, 2018, doi: 10.1016/j.microc.2017.11.006.
- [4] R. Mohamed, B. H. Zainudin, and A. S. Yaakob, "Method validation and determination of heavy metals in cocoa beans and cocoa products by microwave assisted digestion technique with inductively coupled plasma mass spectrometry," *Food Chem.*, vol. 303, no. August 2019, p. 125392, 2020, doi: 10.1016/j.foodchem.2019.125392.
- [5] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley and Sons, Inc, 2001. doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.09.203.
- [6] D. Harvey, *Modern Analytical Chemistry*. James M. Smith, 2000. doi: 10.1177/000456326900600313.
- [7] A. Dinu, A. V. Bounegru, C. Iticescu, L. P. Georgescu, and C. Apetrei, "Electrochemical Detection of Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ and Hg²⁺ with Sensors Based on Carbonaceous Nanomaterials and Fe₃O₄ Nanoparticles," *Nanomaterials*, vol. 14, no. 8, 2024, doi: 10.3390/nano14080702.
- [8] A. Kulpa *et al.*, "Simultaneous voltammetric determination of Cd²⁺, Pb²⁺, and Cu²⁺ ions captured by Fe₃O₄@SiO₂ core-shell nanostructures of various outer amino chain length," *J. Mol. Liq.*, vol. 314, 2020, doi: 10.1016/j.molliq.2020.113677.
- [9] Y. Liu, X. Zeng, G. I. N. Waterhouse, X. Jiang, Z. Zhang, and L. Yu, "Potential stability improvement in Pb²⁺ ion selective electrodes by applying hydrophobic polyaniline as ion-to-electron transducer," *Synth. Met.*, vol. 281, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.synthmet.2021.116898.
- [10] Madhavi, M. Kumar, J. R. Ansari, V. Kumar, S. Nagar, and A. Sharma, "Fe₃O₄ Coated SiO₂ Magnetic Nanoparticles for Enhanced Antibacterial Activity and Electrochemical Sensing," *Metals (Basel)*, vol. 12, no. 12, 2022, doi: 10.3390/met12122145.
- [11] Y. S. Ridwan, S. Wyantuti, A. A. Sari, and Y. W. Hartati, "Review—Towards Mercury Free: Ion Imprinted Polymer-Based Electrochemical Sensors for Monitoring of Mercury(II)," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 170, no. 12, p. 127503, Dec. 2023, doi: 10.1149/1945-7111/ad0b46.
- [12] J. Jjagwe, P. W. Olupot, R. Kulabako, and S. Carrara, "Electrochemical sensors modified with iron oxide nanoparticles/nanocomposites for voltammetric detection of Pb (II) in water: A review," *Heliyon*, vol. 10, no. 8, p. e29743, 2024, doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e29743.
- [13] E. Nursari, W. Ningrum, E. E. Yunata, and E. Suaebah, "Review: Sintesis Nanopartikel Silika dari Beberapa Material dengan Metode Sol-Gel," *J. Inov. Fis. Indones.*, vol. 14, pp. 115–123, 2025.
- [14] D. K. Gosser, *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*. New York: Wiley-VCH, 1993.
- [15] X. Luo, S. Luo, Y. Zhan, H. Shu, Y. Huang, and X. Tu, "Novel Cu (II) magnetic ion imprinted materials prepared by surface imprinted technique combined with a sol-gel process," *J. Hazard. Mater.*, vol. 192, no. 3, pp. 949–955, Sep. 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.05.042.
- [16] A. Mulyasuryani, M. F. Alif, and R. Zainul, "Novel electrochemical sensor of Cu(II) prepared by carbon paste-magnetic ion imprinted materials on screen printed carbon electrode," *J. Med. Pharm. Chem. Res.*, vol. 6, no. 5, pp. 502–518, 2024, doi: 10.48309/jmpcr.2024.428856.1052.
- [17] C. G. Zoski, *Handbook of Electrochemistry*. 2007. doi: 10.1016/B978-0-444-51958-0.X5000-9.
- [18] Y. Koç, U. Morali, S. Erol, and H. Avci, "Investigation of electrochemical behavior of potassium ferricyanide/ferrocyanide redox probes on screen printed carbon electrode through cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy," *Turkish J. Chem.*, vol. 45, no. 6, pp. 1895–1915, 2021, doi: 10.3906/kim-2105-55.
- [19] S. Muhammad, U. B. Zahra, A. Ahmad, L. A. Shah, and A. Muhammad, "Understanding the basics of electron transfer and cyclic voltammetry of potassium ferricyanide - An outer sphere heterogeneous electrode reaction," *J. Chem. Soc. Pakistan*, vol. 42, no. 6, pp. 813–817, 2020, doi: 10.52568/000705/jcsp/42.06.2020.
- [20] P. Wei, Z. Li, X. Zhao, R. Song, and Z. Zhu, "Fe₃O₄/SiO₂/CS surface ion-imprinted polymer modified glassy carbon electrode for highly sensitivity and selectivity detection of toxic metal ions," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 113, pp. 107–113, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.jtice.2020.08.035.
- [21] M. M. Youssif and M. Wojnicki, "Efficacious Removal of Cd²⁺ and Pb²⁺ Ions from Wastewater Using a Novel Fe₃O₄/SiO₂/ PANI-SDBS Nanocomposite," *Materials (Basel)*, vol. 18, pp. 1–30, 2025, [Online]. Available: <https://doi.org/10.3390/ma18092083>
- [22] 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, 2018, doi: 10.1021/acs.jchemed.7b00361.
- [23] Z. Dahaghin, P. A. Kilmartin, and H. Zavvar, "Novel ion imprinted polymer electrochemical sensor for the selective detection of lead (II)," *Food Chem.*, vol. 303, no. November 2018, p. 125374, 2020, doi: 10.1016/j.foodchem.2019.125374.
- [24] V. Mirceski and R. Gulaboski, "Recent achievements in square-wave voltammetry a review," *Maced. J. Chem. Chem. Eng.*, vol. 33, no. 1, pp. 1–12, 2014, doi: 10.20450/mjcce.2014.515.
- [25] M. Zhang and W. Guo, "Simultaneous electrochemical detection of multiple heavy metal ions in milk based on silica-modified magnetic nanoparticles," *Food Chem.*, vol. 406, no. September 2022, p. 135034, 2023, doi: 10.1016/j.foodchem.2022.135034.
- [26] K. Karn-orachai, R. Niamlaoong, A. Ngamaroonchote, and P. Wattanasin, "AuNPs-SPCE: A versatile sensor for multi-heavy metal detection in water," *Microchem. J.*, vol. 210, no. December 2024, p. 113028, 2025, doi: 10.1016/j.microc.2025.113028.
- [27] M. T. Shah, M. Suleman, A. Baqi, A. Sattar, and N. Khan, "Determination of heavy metals in drinking water and their adverse effects on human health . A review," *Pure Appl. Biol.*, vol. 9, no. 1, pp. 96–104, 2020.