

**LAPORAN TUGAS AKHIR**

**ELEKTRODA PASTA KARBON TERMODIFIKASI TiO<sub>2</sub>  
NANO UNTUK DETEKSI BISFENOL-A (BPA) DALAM AIR  
MINERAL SECARA VOLTAMMETRI**

**Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh derajat  
Ahli Madya Sains (A.,Md.,Si) di Program Studi D III Analisis Kimia**



**Disusun Oleh :**

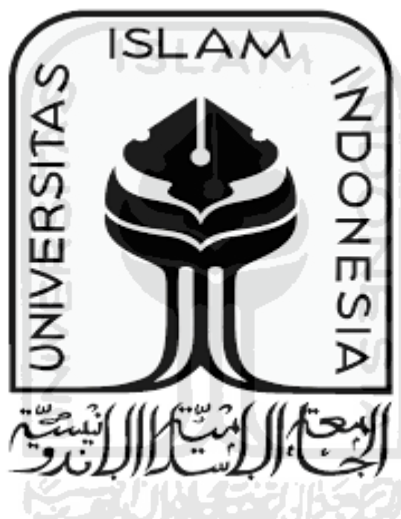
**Susan Triana  
NIM : 16231040**

**PROGRAM STUDI DIPLOMA III ANALISIS KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS ISLAM INDONESIA  
YO GYAKARTA  
2020**

**LAPORAN TUGAS AKHIR**

**ELEKTRODA PASTA KARBON TERMODIFIKASI  $\text{TiO}_2$   
NANO UNTUK DETEKSI BISFENOL-A (BPA) DALAM AIR  
MINERAL SECARA VOLTAMMETRI**

**$\text{TiO}_2$  NANO-MODIFIED CARBON PASTE ELECTRODE FOR  
VOLTAMMETRIC DETECTION OF BISPHENOL-A (BPA) IN  
MINERAL WATER**



**Disusun Oleh :**

**Susan Triana  
NIM : 16231040**

**PROGRAM STUDI DIPLOMA III ANALISIS KIMIA  
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS ISLAM INDONESIA  
YOGYAKARTA  
2020**

**HALAMAN PENGESAHAN  
LAPORAN TUGAS AKHIR**

**ELEKTRODA PASTA KARBON TERMODIFIKASI TiO<sub>2</sub>  
NANO UNTUK DETEKSI BISFENOL-A (BPA) DALAM AIR  
MINERAL SECARA VOLTAMMETRI**

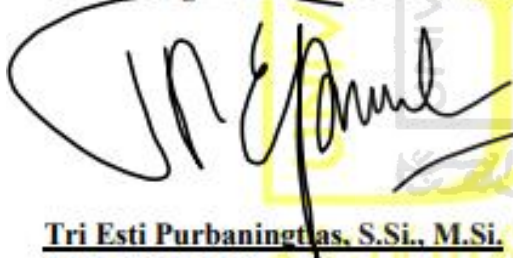
Dipersiapkan dan disusun oleh :

**Susan Triana  
NIM : 16231040**

Telah disetujui oleh Dosen Pembimbing Praktik Kerja Lapangan  
Program Studi D III Analisis Kimia  
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Islam Indonesia

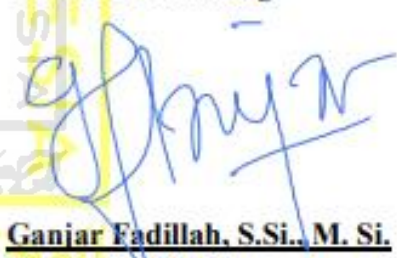
**Menyetujui,**

**Ketua Program Studi D III Analisis Kimia**



**Tri Esti Purbaningtyas, S.Si., M.Si.**  
NIK. 132311102

**Dosen Pembimbing**



**Ganjar Fadillah, S.Si., M. Si.**  
NIK. 182310101

**HALAMAN PENGESAHAN  
LAPORAN TUGAS AKHIR**

**ELEKTRODA PASTA KARBON TERMODIFIKASI TiO<sub>2</sub>  
NANO UNTUK DETEKSI BISFENOL-A (BPA) DALAM AIR  
MINERAL SECARA VOLTAMMETRI**

Dipersiapkan dan Disusun Oleh :

**Susan Triana  
NIM : 16231040**

Telah dipertahankan didepan Tim Penguji pada tanggal 04 Mei 2020


**Susunan Tim Penguji**

**Pembimbing/Penguji**



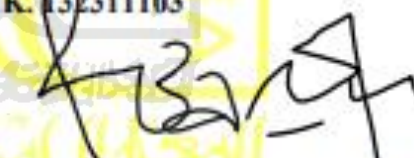
**Ganjar Fadillah, S.Si., M.Si.**  
**NIK.182310101**

**Penguji I**



**Puji Kurniawati, S.Pd.Si., M.Sc.**  
**NIK.132311103**


**Penguji II**



**Reni Banowati Istianingrum, S.Si., M.Sc.**  
**NIK. 052316002**

Mengetahui,

Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam  
Universitas Islam Indonesia



**Prof. Riyanto, S.Pd., M.Si., Ph.D.**  
**NIK. 006120101**

## PERNYATAAN

Saya menyatakan bahwa Laporan Tugas Akhir ini tidak terdapat bagian yang pernah digunakan untuk memperoleh gelar Ahli Madya atau gelar lainnya di suatu Perguruan Tinggi dan sepengetahuan saya tidak terdapat bagian yang pernah ditulis dan diterbitkan orang lain, kecuali yang secara tertulis diacu dalam naskah ini dan disebutkan dalam daftar pustaka.

Yogyakarta, 22 Juni 2020



Susan Triana



## DAFTAR ISI

HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
PERNYATAAN.....	v
DAFTAR ISI.....	vi
DAFTAR TABEL.....	viii
DAFTAR GAMBAR .....	ix
INTISARI.....	x
BAB I .....	1
PENDAHULUAN .....	1
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	3
1.4 Manfaat Penelitian .....	4
BAB II.....	5
TINJAUAN PUSTAKA .....	5
2.1. Bisphenol-A (BPA).....	5
2.2. TiO <sub>2</sub> nano.....	6
2.3. Voltammetri.....	7
2.4. Validasi Metode .....	10
BAB III .....	15
METODE PENELITIAN.....	15
3.1 Alat Penelitian .....	15
3.2 Bahan Penelitian.....	15
3.3 Cara Kerja.....	15
3.3.1 Pembuatan Larutan NaOH 0,1 M.....	15
3.3.2 Pembuatan Larutan HCl 0,1 M .....	15
3.3.3 Pembuatan Larutan Buffer pH 7 .....	16
3.3.4 Pembuatan Larutan induk BPA 50 mM.....	16
3.3.5 Pembuatan TiO <sub>2</sub> Nano.....	16

3.3.6	Modifikasi EPK/nTiO <sub>2</sub> .....	16
3.3.7	Optimasi Komposisi nTiO <sub>2</sub> .....	17
3.3.8	Optimasi pH Larutan BPA 1 mM .....	17
3.3.9	Penentuan LOD dan LOQ.....	17
3.3.11	Pengujian Kadar Bisfenol-A dalam Sampel Air Mineral .....	17
BAB IV .....		19
HASIL DAN PEMBAHASAN.....		19
4.1	Preparasi nTiO <sub>2</sub> dan Modifikasi EPK/nTiO <sub>2</sub> .....	19
4.2	Karakterisasi EPK/nTiO <sub>2</sub> .....	20
4.3	Pengukuran Optimasi Komposisi nTiO <sub>2</sub> dan pH .....	24
4.4	Validasi Metode .....	26
4.5	Penentuan Kadar Sampel dan Nilai Akurasi pada Contoh Air Mineral .	30
4.6	Perbandingan Metode.....	31
BAB V.....		31
PENUTUP.....		31
5.1	Kesimpulan.....	31
5.2	Saran.....	31
DAFTAR PUSTAKA .....		34
LAMPIRAN.....		36
Lampiran 1. Penentuan Nilai Nernst secara Teoritis.....		36
Lampiran 2. Validasi Metode .....		37
Lampiran 3. Penentuan Kadar BPA dan Nilai Akurasi.....		41

## DAFTAR TABEL

Tabel 4.1 JCPDS (21-1272) .....	21
Tabel 4.2 Perbandingan hasil penelitian saat ini dengan penelitian sebelumnya ..	23
Tabel 4.3 Hasil pengukuran deret standar .....	28
Tabel 4.4 Hasil pengukuran sampel dan spike pada contoh air mineral .....	31
Tabel 4.5 Perbandingan metode penilitian .....	31





## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Reaksi Pembentukan BPA .....	5
Gambar 2.2	Reaksi elektrooksidasi dari senyawa BPA .....	5
Gambar 2.3	Perbandingan pertumbuhan kristal $\text{TiO}_2$ berdasarkan perlakuan pemanasan .....	6
Gambar 2.4	Contoh voltammogram .....	8
Gambar 2.5	Sel voltammogram .....	9
Gambar 4.1	Ilustrasi modifikasi EPK/ $\text{nTiO}_2$ .....	20
Gambar 4.2	(a) Gambar permukaan EPK/ $\text{nTiO}_2$ menggunakan TEM dan (b) Gambar permukaan EPK/ $\text{nTiO}_2$ menggunakan SEM .....	20
Gambar 4.3	Difraktogram elektroda .....	22
Gambar 4.4	Spektra FTIR .....	23
Gambar 4.5	(a) Voltammogram CV terkait optimasi komposisi $\text{nTiO}_2$ dalam larutan standar BPA 1 mM pH 10 dengan laju pindai 100 mV/s dan (b) Grafik hubungan antara arus terhadap komposisi $\text{nTiO}_2$ .....	24
Gambar 4.6	Voltammogram CV terkait optimasi pH larutan BPA 1 mM pada variasi pH dengan laju pindai mV/s .....	25
Gambar 4.7	Hasil pengukuran optimasi pH (-■-) Grafik hubungan antara arus terhadap pH dan (-■-) Grafik hubungan antara potensial terhadap pH.....	26
Gambar 4.8	(a) Voltammogram DPV dan (b) grafik hubungan antara arus terhadap variasi konsentrasi BPA pada pH 10 dengan laju pindai 50 mV/s .....	27
Gambar 4.9	Grafik hubungan antara arus terhadap konsentrasi untuk penentuan LOD dan LOQ .....	28
Gambar 4.10	(a) Voltammogram DPV dan (b) Grafik batang hasil pengukuran standar BPA 10 mM pada pH 10 dengan laju pindai 50 mV/s .....	29
Gambar 4.11	Voltammogram DPV sampel .....	30

# **ELEKTRODA PASTA KARBON TERMODIFIKASI TiO<sub>2</sub> NANO UNTUK DETEKSI BISFENOL-A (BPA) DALAM AIR MINERAL SECARA VOLTAMMETRI**

Susan Triana

Program D III Analisis Kimia FMIPA Universitas Islam Indonesia  
Jl. Kaliurang Km 14,5 Yogyakarta  
Email: [susantriana@gmail.com](mailto:susantriana@gmail.com)

## **INTISARI**

Bisfenol-A (BPA) merupakan bahan utama yang digunakan untuk pembuatan plastik. Sebagian besar BPA digunakan sebagai perantara dalam produksi polikarbonat (PC), resin epoksi, resin fenol, penghambat api dan juga sebagai penstabil atau antioksidan untuk berbagai jenis plastik. Namun, dibalik keunggulan tersebut BPA memiliki bahaya bagi kesehatan dikarenakan plastik PC yang menggunakan BPA akan mudah terurai apabila kontak langsung dengan panas. Pada penelitian ini telah berhasil membuat sensor elektrokimia yaitu elektroda pasta karbon (EPK) yang dimodifikasi dengan TiO<sub>2</sub> berbasis nanorod untuk mendeteksi keberadaan senyawa BPA dalam sampel air mineral. nTiO<sub>2</sub> yang telah dimodifikasi dengan EPK dikarakterisasi menggunakan *Transmission Electron Microscopy* (TEM), *Scanning Electron Microscopy* (SEM), spektroskopi *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), dan *X-Ray Diffraction* (XRD). Studi karakteristik elektrokimia dipelajari menggunakan teknik *Cyclic Voltammetry* (CV) dan *Differential Pulse Voltammetry* (DPV). Sensor elektrokimia yang telah dibuat mampu memberikan respon terhadap senyawa BPA pada pH 10 dengan konsentrasi terkecil yang dapat dianalisis sebesar 0,1261 mM. EPK/nTiO<sub>2</sub> telah memenuhi kriteria keberterimaan sebagai metode baru yang dikembangkan dengan daerah linearitas pada rentang 0,4-1,8 µA serta uji stabilitas elektroda yang baik dengan nilai %RSD sebesar 0,5 % yang menunjukkan nilai tersebut lebih kecil dari CV<sub>Horwitz</sub>. Hasil pengujian BPA pada sampel nyata menunjukkan nilai perolehan kembali sebesar 97,48 % dan 104,45 %. Hal ini telah membuktikan bahwa sensor tersebut memiliki potensi untuk dikembangkan sebagai metode analisis BPA.

**Kata kunci:** Bisfenol-A, elektroda pasta karbon, TiO<sub>2</sub> nano, siklik voltammetri

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Penggunaan kemasan pangan di era modern saat ini merupakan hal yang sangat melekat dalam kehidupan manusia. Kemasan pangan yang banyak dijumpai adalah plastik dan berbagai jenis polimer yaitu polietilen tereftalat (PET), polivinil klorida (PVC), polietilen (PE), polipropilen (PP), polistirena (PS), polikarbonat (PC), dan melamin. Plastik merupakan barang yang sudah tidak asing lagi, karena hampir semua peralatan baik rumah tangga, industri kecil hingga industri besar menggunakan plastik. Kemasan plastik yang sering digunakan di kalangan masyarakat adalah jenis PC. Kemasan pangan umumnya berfungsi untuk mewadahi atau membungkus pangan agar tidak mengalami kerusakan baik itu secara fisik, kimia, dan biologik, sehingga dapat memperpanjang masa simpan atau mempertahankan atau meningkatkan kondisi pangan yang dikemas (BPOM RI, 2011).

Polikarbonat (PC) merupakan plastik rekayasa yang serbaguna karena kombinasi yang menarik dari sifat mekanik, daya serap kelembaban rendah, ketangguhan, dan stabilitas dimensi serta termal yang baik. Bahan utama pada pembuatan plastik PC ini adalah bisfenol-A (BPA) sehingga memiliki sifat yang keras, bening, dan ringan. Bisfenol-A (BPA) merupakan nama umum untuk 2,2-bis (4,-dihydroxydiphenyl) propana. Sebagian besar BPA digunakan sebagai perantara dalam produksi PC, resin epoksi, resin fenol, penghambat api, dan juga sebagai bahan penstabil atau antioksidan untuk berbagai jenis plastik seperti PVC. Selain itu, PC dapat digunakan dalam wadah penyimpanan makanan termasuk mainan anak, botol bayi, peralatan dapur, *compact disk* (CD), bagian medis, dan peralatan lainnya seperti kemasan minuman dan/atau makanan. Selain PC terdapat resin epoksi yang digunakan sebagai lapisan pelindung dalam kaleng logam untuk menjaga kualitas makanan dan minuman kalengan, sehingga produksi dan penggunaan BPA akan terus meningkat seiring dengan meningkatnya penggunaan plastik tersebut (Hyun *at al.*, 2010).

Menurut Vilarinho *et al.* (2019), penggunaan BPA dalam produksi plastik PC banyak sekali keunggulan, akan tetapi dibalik keunggulan tersebut terdapat bahaya bagi kesehatan manusia dikarenakan BPA pada plastik PC lebih cepat terurai bila mengalami kontak dengan panas. Pemanasan dapat terjadi baik secara langsung pada saat mensterilkan kemasan pangan maupun pemanasan secara tidak langsung pada saat penyimpanan pangan. Saat ini, efek BPA bagi kesehatan manusia telah menjadi perhatian para peneliti. Badan Pengawas Obat dan Makanan Amerika Serikat (FDA) serta Eropa (EFSA) telah menetapkan batas asupan harian yang aman untuk BPA adalah sebesar 0,05 mg/kg/hari. Selain itu Vilarinho *et al.* (2019), juga menyatakan bahwa BPA memiliki kemampuan untuk mengganggu kerja hormon tiroid, sehingga menyebabkan proliferasi sel kanker prostat pada manusia bahkan pada dosis yang sangat rendah per triliun dapat memblokir sintesis testosteron. Oleh karena itu, diperlukan sistem pemantauan yang efisien untuk mencegah efek berbahaya dari BPA.

Metode umum yang sudah dikembangkan untuk penentuan BPA adalah kromatografi cair kinerja tinggi (HPLC) (Wen *et al.*, 2006), kromatografi cair spektrometri massa (LC-MS) (Liu *et al.*, 2006), dan kromatografi gas spektrometri massa (GC-MS) (Gatidou *et al.*, 2007). Metode-metode tersebut dapat menawarkan selektivitas dan batas deteksi yang baik akan tetapi metode tersebut sering menggunakan instrumentasi yang rumit dan mahal, operator profesional, dan proses deteksi yang cukup memakan waktu serta melibatkan banyak langkah pra-perawatan yang sangat kompleks (Yin *at al.*, 2009). Oleh karena itu, metode-metode tersebut tidak memungkinkan memproses beberapa sampel dengan deteksi yang *real-time* dalam waktu yang singkat, sehingga penggabungan TiO<sub>2</sub> nano (nTiO<sub>2</sub>) dengan elektroda pasta karbon (EPK) merupakan strategi yang efektif untuk meningkatkan alat pendeteksi BPA dengan sensitivitas yang tinggi secara voltametri. Hal ini dikarenakan metode voltametri mampu menawarkan kemampuan kecepatan respon cepat, sensitivitas tinggi, operasi sederhana, biaya rendah, dan hemat waktu.

Pengembangan dan penerapan EPK yang dimodifikasi secara kima telah menerima perhatian yang cukup besar dikarenakan jangkauan potensial anodiknya

yang luas, arus residu yang rendah, kemudahan pembuatan, dan permukaan yang terbaharukan serta biaya rendah. Dalam penelitian ini BPA dianalisis menggunakan EPK yang dimodifikasi oleh TiO<sub>2</sub> nano (EPK/nTiO<sub>2</sub>) secara voltametri siklik. Modifikasi elektroda dengan TiO<sub>2</sub> telah banyak dikaji diantaranya untuk analisis nikotin (Shehata *et al.*, 2016) dan clozapine (CLZ) (Mashhadizadeh dan Afshar, 2013). Berdasarkan hasil penelitian tersebut, TiO<sub>2</sub> nano mampu menghasilkan biokompatibilitas yang baik, luas permukaan yang besar, dan sifat pendispersi yang baik serta kemampuan transfer elektron cepat. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan dikaji analisis BPA pada sampel air mineral dengan menggunakan EPK/nTiO<sub>2</sub>. Seperti yang kita ketahui, saat ini banyak sekali beredar air dalam kemasan plastik sehingga pada penelitian ini menggunakan air mineral sebagai sampel uji. Hal ini dikarenakan air mineral merupakan jenis air kemasan yang paling sering dikonsumsi oleh masyarakat, bahkan tidak sedikit masyarakat yang menggunakan kembali botol bekas air mineral tersebut serta tidak adanya batasan usia untuk konsumsi air mineral tersebut. Dan harapannya, elektroda yang akan dibuat dapat menunjukkan kinerja yang baik untuk analisis kandungan BPA.

## 1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang tersebut, maka dapat dirumuskan suatu permasalahan sebagai berikut:

1. Bagaimana preparasi elektroda pasta karbon yang dimodifikasi oleh TiO<sub>2</sub> nano (EPK/nTiO<sub>2</sub>)?
2. Bagaimana kinerja dari elektroda pasta karbon yang dimodifikasi oleh TiO<sub>2</sub> nano (EPK/nTiO<sub>2</sub>) dalam analisis kandungan BPA pada air mineral secara voltametri siklik?

## 1.3 Tujuan Penelitian

Berdasarkan rumusan masalah tersebut, maka penelitian ini dilakukan dengan tujuan sebagai berikut:

1. Mengetahui cara preparasi elektroda pasta karbon yang dimodifikasi oleh TiO<sub>2</sub> nano (EPK/nTiO<sub>2</sub>).

2. Mengetahui kinerja dari elektroda pasta karbon yang dimodifikasi oleh  $\text{TiO}_2$  nano ( $\text{EPK/nTiO}_2$ ) dalam analisis kandungan BPA pada air mineral secara voltametri siklik.

#### **1.4 Manfaat Penelitian**

Manfaat dari penelitian penggabungan  $\text{nTiO}_2$  dengan EPK merupakan strategi yang efektif untuk meningkatkan alat pendeteksi BPA dengan sensitivitas yang tinggi secara voltametri sehingga dapat menjadi metode rujukan lembaga penelitian seperti industri, BPOM, dan LIPI.

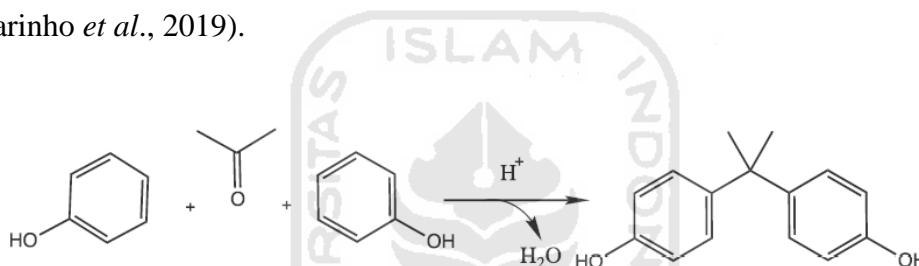


## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

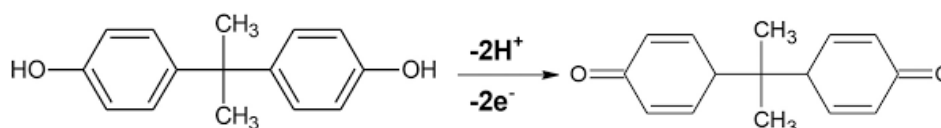
#### 2.1. Bisphenol-A (BPA)

Bisfenol-A [2,2-bis (4-hydroxyphenil) propana] (BPA) adalah salah satu bahan kimia dengan volume tertinggi yang diproduksi di seluruh dunia (Lorber et al., 2015). BPA merupakan hasil dari kondensasi 2 mol fenol dengan 1 mol aseton menggunakan katalis asam (Gambar 2.1). BPA memiliki rumus kimia  $C_{15}H_{16}O_2$ , dengan bobot molekul (Mr) 228,29 g/mol, termasuk kelompok turunan difenilmetana dan memiliki kelarutan dalam air sebesar 300 mg/L pada suhu kamar (Vilarinho *et al.*, 2019).



Gambar 2.1 Reaksi pembentukan BPA (Vilarinho *et al.*, 2019)

Kehadiran gugus hidroksil dalam BPA menentukan reaktivitasnya. Mirip dengan fenol lain, BPA dapat dikonversi menjadi eter, ester, dan garam. Selain itu, BPA mengalami substitusi elektrofilik seperti nitrasi, sulfonasi, atau alkilasi dan mampu membentuk ikatan silang (polimerisasi) dengan fosgen menjadi polikarbonat (Vilarinho *et al.*, 2019). Oleh karena itu, BPA merupakan suatu senyawa yang bersifat elektroaktif sehingga dapat dilakukan analisis secara elektrokimia khususnya secara voltametri. Gambar 2.2 menunjukkan reaksi elektrooksidasi dari senyawa BPA.

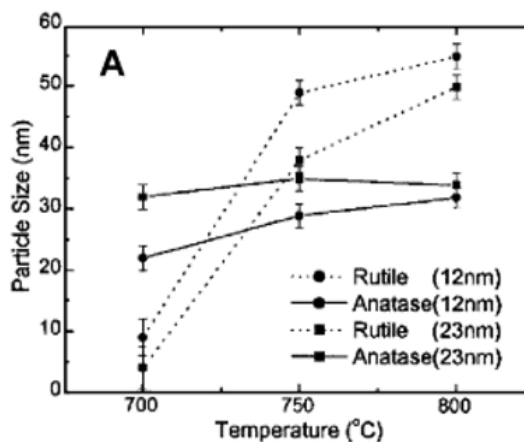


Gambar 2.2 Reaksi elektrooksidasi dari senyawa BPA (Karabiberoglu S. U., 2019)

## 2.2. TiO<sub>2</sub> nano

Titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>) atau juga disebut dengan titanium (IV) oksida merupakan oksida titanium yang muncul secara alami dengan rumus kimia TiO<sub>2</sub>. Material titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>) banyak dikembangkan sebagai material semikonduktor termasuk sensor kimia. Berdasarkan fase kristalnya, TiO<sub>2</sub> terbagi menjadi tiga jenis yaitu *anatase*, *brookite*, dan *rutile* (Chen dan Mao, 2007). *Anatase* dan *rutile* merupakan TiO<sub>2</sub> pada fase yang relatif stabil dibandingkan dengan *brookite* yang tidak stabil. Pada variasi pemanasan diketahui bahwa TiO<sub>2</sub> dapat mengalami transformasi dari *brookite* ke *rutile*, *brookite* ke *anatase*, *anatase* ke *rutile*, dan *brookite* ke *rutile*. Transformasi tersebut juga didasarkan pada kestabilan termodinamika yang dipengaruhi oleh ukuran partikel. Fase *brookite* dan *anatase* cenderung lebih stabil pada ukuran kristal yang kecil (Zhang dan Banfield, 2000).

TiO<sub>2</sub> nano dengan ukuran kurang dari 50 nm pada umumnya akan membentuk fase kristal *anatase* yang lebih stabil, kemudian akan terjadi transformasi fase dari *anatase* ke *rutile* dengan perlakuan pemanasan pada suhu 700 °C (Grib dan Banfield, 1997) dan *rutile* stabil pada ukuran partikel lebih dari 14 nm. Pertumbuhan kristal pada fase *brookite* lebih cepat dibanding dengan *anatase* dimana ketika pertama kali kristal terbentuk (Hwu *et al.*, 1997). Gambar 2.3 menunjukkan perbandingan pertumbuhan kristal TiO<sub>2</sub> pada fase *anatase* dengan fase *brookite* berdasarkan perlakuan pemanasan.



Gambar 2.3 Perbandingan pertumbuhan kristal TiO<sub>2</sub> berdasarkan perlakuan pemanasan (Li *et al.*, 2004)



Struktur kisi kristal TiO<sub>2</sub> berbeda-beda pada setiap fase kristal sehingga sifat fisik dan sifat kimianya juga beragam. Selain fase kristal, terdapat beberapa parameter lain seperti ukuran, permukaan dan geometri yang penting dalam mengontrol sifat kimia, optik dan elektrik dari material nano (Alivov dan Van, 2009). Nilai celah pita energi merupakan salah satu akibat dari perubahan fase kristal TiO<sub>2</sub> dimana diketahui nilai celah pita energi untuk fase anatase sebesar 3,2 eV dan sebesar 3,0 eV untuk fase rutil (Nguhyen-Phan dan Shin, 2011). Penggunaan TiO<sub>2</sub> dalam skala nano dimaksudkan untuk memperluas permukaan material pada elektroda pasta karbon sehingga mampu meningkatkan mekanisme injeksi elektron yang tereksitasi. Harapannya, pada penelitian ini dapat menghasilkan alat pendeteksi BPA sensitif tinggi.

### 2.3. Voltammetri

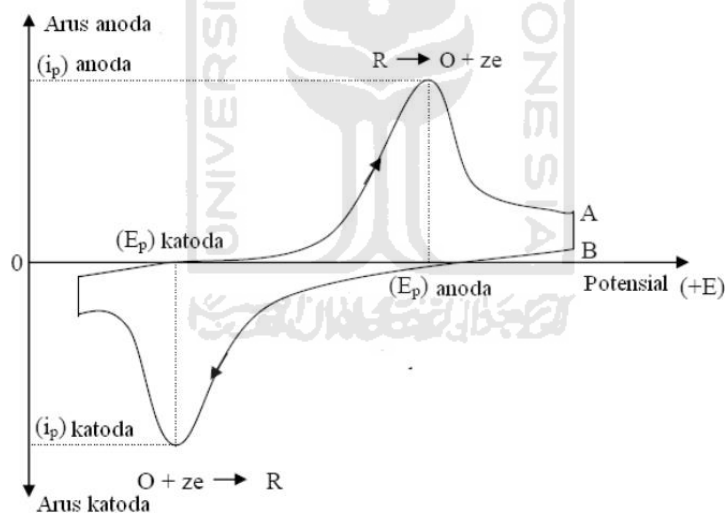
Metode elektroanalisis skala mikro yang dapat mengkaji informasi tentang analit berdasarkan pengukuran arus (I) sebagai fungsi potensial (V) pada kondisi di mana elektroda indikator atau elektroda kerja mengalami polarisasi salah satunya yaitu metode voltammetri. Arus yang diukur adalah arus difusi dimana kemunculan arus tersebut dikarenakan adanya proses reduksi oksidasi (reaksi redoks) analit elektroaktif pada permukaan elektroda (Nicholson, 1965).

Reaksi redoks dapat terjadi di permukaan elektroda sebagai hasil dari transfer massa analit. Transfer massa analit merupakan pergerakan analit yang menuju atau menjauh dari permukaan elektroda dimana terdapat tiga jenis transfer massa yaitu difusi, migrasi, dan konveksi. Difusi adalah pergerakan analit karena adanya perbedaan konsentrasi dan pergerakan analit yang dikarenakan adanya interaksi elektrostatik antara elektroda dengan analit disebut dengan migrasi, sedangkan pergerakan analit yang dikarenakan adanya pengadukan dan gradien suhu disebut dengan konveksi (Skoog dan Leary, 1992).

Arus yang dapat terukur pada pengukuran analit tersebut berupa arus *faradaic*, arus *non faradaic* dan arus *residual*. Arus *faradaic* merupakan arus yang dihasilkan dari reaksi reduksi oksidasi analit dimana arus yang dihasilkan dari reaksi reduksi disebut dengan arus katodik dan arus yang dihasilkan dari reaksi

oksidasi disebut dengan arus anodik. Arus non *faradaic* merupakan arus yang bukan dihasilkan dari reaksi reduksi oksidasi analit. Salah satu contoh dari arus non *faradaic* yaitu arus *charging*. Arus *charging* merupakan arus yang menghasilkan perubahan arus kecil ketika potensial diubah dimana struktur dari lapis difusi akan berubah. Sedangkan arus *residual* merupakan arus yang terukur tanpa adanya analit pada larutan (Wang dan Li, 1998).

Kurva yang dihasilkan dari proses pengukuran tersebut disebut dengan voltammogram yaitu perbandingan antara arus (I) terhadap potensial (V) (Skoog dan Leary, 1992). Dari voltammogram didapatkan beberapa nilai parameter penting seperti potensial puncak anoda ( $E_{pa}$ ), potensial puncak katoda ( $E_{pc}$ ), puncak arus anoda ( $i_{pa}$ ), puncak arus katoda ( $i_{pc}$ ), potensial setengah katoda ( $E_{p/2}$ ), dan potensial setengah gelombang ( $E_{1/2}$ ) (Riyanto, 2013).

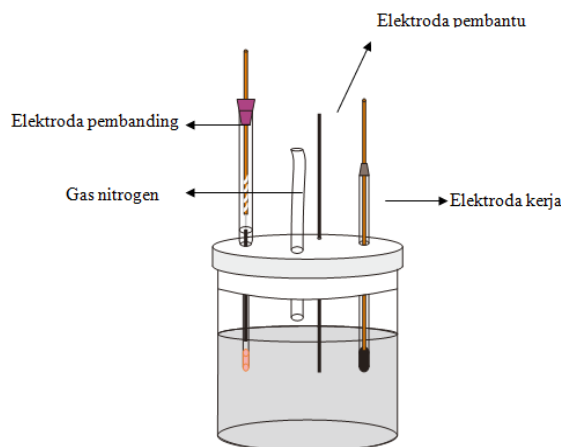


Gambar 2.4 Contoh voltammogram (Riyanto, 2013)

Voltammogram dalam Gambar 2.4, menunjukkan bahwa daerah scan berada di arah potensial positif. Arus awal merupakan arus tidak faraday (*non-faradaic*), seterusnya dengan perubahan potensial, terjadi perubahan muatan listrik dua lapis. Dengan menaikkan potensial dalam reaksi oksidasi, arus mengalami kenaikan secara cepat hingga ke potensial tertentu, sehingga arus maksimum atau arus puncak ( $i_p$ ) akan diperoleh.

Potensial pada arus maksimum dinamakan potensial puncak ( $E_p$ ), dimana pada potensial ini konsentrasi bahan reaksi di permukaan elektroda hampir nol. Kemudian arus akan menurun hingga pada keadaan resapan terbatas, seperti yang diperoleh dari polarografi. Arah potensial yang diterapkan diubah ke arah katoda dan arus menurun dengan cepat (AB dalam Gambar 2.4). Perubahan arus telah ditunjukkan sama dengan dua kali arus yang diperlukan untuk mengubah lapisan ganda listrik (*electric double layer*) dari potensial elektroda tertentu. Arus meningkat secara perlahan sehingga hasil reaksi oksidasi elektrokimia mengalami reduksi di permukaan elektroda, dimana terdapat peningkatan arus secara cepat dan didapatkan potensial katoda maksimum ( $E_p$ ) dan arus katoda maksimum ( $i_p$ ). Arus kemudian menurun dari resapan terbatas sehingga siklus lengkap. Reaksi  $R \rightarrow O + ze^-$  menunjukkan reaksi oksidasi, sedangkan reaksi  $O + ze^- \rightarrow R$  menunjukkan reaksi reduksi. Pemisahan kedua potensial puncak,  $E_p$  anoda dan  $E_p$  katoda, bermanfaat untuk pengukuran proses elektroda dapat berbalik (*reversible*) (Riyanto, 2013).

Dalam sel voltametri terdiri dari tiga elektroda diantaranya elektroda pembanding, elektroda pembantu, dan elektroda kerja (Gambar 2.5) (Wang dan Li, 1998). Adapun elektroda yang digunakan pada penelitian ini adalah elektroda Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding, elektroda platina sebagai elektroda pembantu, dan EPK/nTiO<sub>2</sub> sebagai elektroda kerja. Elektroda pasta karbon dapat dibuat dengan mencampurkan grafit dan perekat organik yaitu parafin. Harapannya, EPK/nTiO<sub>2</sub> tersebut dapat meningkatkan kinerja elektroda.



Gambar 2.5 Sel voltametri (Wang dan Li, 1998)

Teknik yang umum digunakan untuk polarisasi potensial elektroda dalam voltammetri salah satunya yaitu voltammetri siklik (CV). Voltammetri siklik ini ditunjukkan dalam bentuk gelombang yang triangular dimana potensial disikluskan antara dua nilai yaitu penambahan secara linier hingga maksimum kemudian berkurang secara linier dengan *slope* urutan angka yang sama. Proses tersebut dapat dilakukan dengan banyak pengulangan siklik dengan arus yang direkam sebagai fungsi waktu. Oleh karena itu, pada penelitian ini dapat ditentukan kepresisian dari EPK/nTiO<sub>2</sub> (*repeatability*). Selain itu, juga dapat diketahui bahwa analit dan elektroda kerja yang termodifikasi tersebut memiliki hubungan yang linear atau tidak serta dapat ditentukan nilai limit deteksi (LOD) dan limit kuantisasi (LOQ) dari keduanya, dimana hal tersebut merupakan parameter dari validasi metode analisis.

#### **2.4. Validasi Metode**

Validasi metode merupakan elemen penting dari suatu kontrol kualitas, dimana validasi membantu memberikan jaminan bahwa pengukuran akan dapat diandalkan. Dalam beberapa bidang, validasi metode adalah persyaratan peraturan (Riyanto, 2014). Menurut ISO 17025 validasi adalah konfirmasi dengan pemeriksaan dan penyediaan bukti obyektif bahwa persyaratan tertentu untuk suatu maksud khusus yang terpenuhi.

Validasi metode uji bertujuan untuk dapat memastikan dan mengkonfirmasi bahwa metode uji tersebut sesuai untuk peruntukannya. Pada umumnya validasi diperuntukkan untuk metode uji yang baru dibuat dan dikembangkan. Sedangkan untuk metode yang sebelumnya sudah tersedia dan baku (ISO 17025, AOAC *International*, ASTM *International*, ILAC), namun metode tersebut baru pertama kali akan digunakan di suatu laboratoium tertentu, biasanya tidak perlu dilakukan validasi, akan tetapi hanya perlu dilakukan verifikasi. Tahapan verifikasi pada umumnya sama dengan validasi hanya saja parameter yang dilakukan tidak selengkap validasi (Riyanto, 2014). Beberapa parameter yang dilakukan dalam penelitian ini terdiri atas linearitas, presisi, LOD, LOQ, dan akurasi.

### 2.4.1 Linieritas

Linearitas dilakukan untuk mengetahui kemampuan standar mendeteksi analit dalam sampel. Umumnya linearitas dinyatakan dalam istilah variansi sekitar arah garis regresi yang dihitung berdasarkan persamaan matematika, data yang diperoleh dari hasil pengukuran analit dalam sampel dengan berbagai konsentrasi analit ini berupa grafik. Grafik yang dihasilkan merupakan persamaan garis lurus dengan metode kuadrat terkecil antara hasil analisis terhadap konsentrasi analit. Linearitas dapat menggambarkan ketelitian pengerjaan analisis suatu metode yang ditunjukkan oleh nilai koefisien determinasi ( $R^2$ ) sebesar 0,997 (Riyanto, 2014).

Pada analisis regresi linier terdapat persamaan  $y = bx + a$  ( $y$  adalah respon instrumen,  $b$  adalah slope,  $x$  adalah konsentrasi analit,  $a$  adalah intersep). Parameter hubungna linier yang digunakan yaitu koefisien kolerasi ( $r$ ) dan koefisien determinasi ( $R^2$ ). Koefisien determinasi adalah rasio dari variasi yang dijelaskan terhadap variasi keseluruhan, dimana nilai rasio ini selalu tidak negatif sehingga ditandai dengan  $R^2$ . Koefisien korelasi adalah suatu ukuran hubungan linier antara dua data dan ditandai dengan  $r$ . Koefisien korelasi yang dihasilkan dapat berupa  $r = +1$  atau  $-1$  bergantung pada arah garis. Positif (+) menunjukkan korelasi positif yang ditandai dengan arah garis yang miring ke kanan, sedangkan negatif (-) menunjukkan korelasi negatif yang ditandai dengan arah garis yang miring ke kiri. Diketahui syarat hubungan linieritas yaitu  $R^2$  harus mendekati atau sama dengan 1 (Riyanto, 2014).

### 2.4.2 Presisi

Presisi adalah ukuran yang menunjukkan kedekatan antara nilai hasil pengukuran dari sampel yang homogeny pada kondisi normal (sampel yang sama diuji secara beurutan dengan menggunakan alat yang sama). Uji presisi berarti kedekatan antar tiap hasil uji pada suatu pengujian yang sama untuk melihat sebaran diantara nilai benar. Suatu nilai ketelitian dinyatakan dalam *Relative Standar Deviation* (% RSD), dimana besarnya % RSD menyatakan tingkat ketelitian

analisis, semakin kecil % RSD yang dihasilkan maka semakin tinggi tingkat ketelitiannya (Riyanto, 2014).

Presisi dalam penelitian ini dapat dinyatakan sebagai *repeatability* (keterulangan), dimana pengukuran dilakukan berulang kali oleh analisis yang sama pada kondisi sama dalam interval waktu yang pendek. *Repeatability* dinilai melalui pelaksanaan penetapan terpisah lengkap terhadap sampel-sampel identik yang terpisah dari *batch* yang sama, sehingga memberikan ukuran keseksamaan pada kondisi yang normal (Riyanto, 2014).

Kriteria seksama diberikan jika metode memberikan % RSD atau koefisien variasi (CV) 2 % atau kurang. Akan tetapi kriteria ini sangat fleksibel tergantung pada konsentrasi analit yang diperiksa, jumlah sampel, dan kondisi laboratorium. Dari penelitian dijumpai bahwa koefisien variasi meningkat dengan menurunnya kadar analit yang dianalisis. Presisi pengukuran kuantitatif dapat ditentukan dengan menganalisis contoh berulang-ulang (minimal 6 kali pengulangan), dan menghitung nilai simpangan baku (SD) dan dari nilai simpangan baku tersebut dapat dihitung % RSD dengan persamaan (1):

$$\% \text{ RSD} = \frac{\text{SD}}{\bar{x}} \times 100 \% \dots (1)$$

Dari nilai % RSD yang diperoleh dibandingkan dengan  $CV_{\text{Horwitz}}$  yaitu kurva berbetuk terompet yang menghubungkan % RSD dengan konsentrasi analit. Presisi analisis diekspresikan sebagai fungsi dari konsentrasi melalui persamaan (2):

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

dimana C disini merupakan konsentrasi analit dinyatakan sebagai fraksi massa berdimensi (pembilang dan penyebut memiliki satuan yang sama) dan dinyatakan sebagai pangkat dari 10. Presisi suatu metode akan dinyatakan telah memenuhi syarat apabila % RSD yang diperoleh dari percobaan lebih kecil dari  $CV_{\text{Horwitz}}$  (Riyanto, 2014).

### 2.4.3 LOD dan LOQ

Limit deteksi (LOD) adalah konsentrasi terendah dari analit dalam contoh yang dapat terdeteksi, akan tetapi tidak perlu terkuantisasi, dibawah kondisi pengujian yang disepakati. Limit kuantisasi (LOQ) atau biasa disebut juga limit pelaporan (*limit of reporting*) adalah konsentrasi terendah dari analit dalam contoh yang dapat ditentukan dengan tingkat presisi dan akurasi yang dapat diterima, dibawah kondisi pengujian yang disepakati. Limit deteksi dan limit kuantisasi tidak dapat dipisahkan karena diantara keduanya terdapat hubungan yang sangat kuat. Secara praktis cara evaluasi keduanya dapat dikatakan tidak ada perbedaan yang signifikan. Perbedaan diantara keduanya hanya pada sifat kuantitatif data yang diperoleh (Kantasubrata, 2008).

Nilai LOD dan LOQ ditentukan melalui garis regresi linier dari kurva kalibrasi, jika standar deviasi sama dengan SD maka nilai tersebut dapat ditentukan dengan persamaan (4) dan (5) sebagai berikut:

$$\text{LOD} = \frac{3 \times \text{SD}}{\text{slope}} \dots (4) \quad \text{LOQ} = \frac{10 \times \text{SD}}{\text{slope}} \dots (5)$$

### 2.4.4 Akurasi

Akurasi adalah ukuran yang menunjukkan derajat kedekatan hasil analisis dengan kadar analit yang sebenarnya atau seberapa jauh hasil menyimpang dari harga yang sebenarnya (standar). Akurasi dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (% *recovery*) analit yang ditambahkan. Pada penelitian ini akurasi ditentukan dengan menggunakan metode penambahan baku (metode standar adisi). % *recovery* dapat dihitung dengan persamaan (3) sebagai berikut:

$$\% \text{ Recovery} = \frac{C_2 - C_1}{C_2} \times 100 \% \dots (3)$$

Pada metode standar adisi, dilakukan dengan cara membagi sampel dalam beberapa bagian yang sama lalu menambahkan ke dalamnya standar dengan variasi konsentrasi yang meningkat. Pada metode standar adisi, pengukuran blanko tidak

diperlukan lagi. Hal ini dikarenakan, jika penambahan analit mengganggu pengukuran misalnya analit yang ditambahkan menyebabkan kekurangan pereaksi atau mengubah pH maka metode ini tidak dapat digunakan. Pada umumnya persyaratan untuk % *recovery* adalah tidak boleh lebih dari 5 % (Riyanto, 2014).





## **BAB III**

### **METODE PENELITIAN**

#### **3.1 Alat Penelitian**

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain potentiostat eDAQ ER466, *Transmission Electron Microscopy* (TEM), *Scanning Electron Microscopy* (SEM), spektroskopi *Fourier Transform Infra Red* (FTIR), *X-Ray Diffraction* (XRD), pH meter, neraca analitik, alat gelas, seperangkat alat refluks, termometer, pipet ukur, pipet tetes, mikropipet 1-100  $\mu\text{L}$ , pro pipet, kaca arloji, pengaduk kaca, sendok sungsu, corong gelas, penangas, kompor listrik, elektroda Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding, elektroda platina sebagai elektroda pembantu, dan EPK/nTiO<sub>2</sub> sebagai elektroda kerja.

#### **3.2 Bahan Penelitian**

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain natrium hidrogen fosfat (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), natrium dihidrogen fosfat (NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O), natrium hidroksida (NaOH), asam klorida (HCl) 37%, bisfenol-A (BPA) 99%, grafit, parafin, titanium dioksida (TiO<sub>2</sub>), akuades, dan kertas seka.

#### **3.3 Cara Kerja**

##### **3.3.1 Pembuatan Larutan NaOH 0,1 M**

Natrium hidroksida (NaOH) ditimbang sebanyak 1,0000 gram menggunakan cawan arloji, kemudian dilarutkan dengan akuades pada labu ukur 250 mL hingga tanda batas dan digojog hingga homogen.

##### **3.3.2 Pembuatan Larutan HCl 0,1 M**

Larutan HCl 37 % dipipet sebanyak 2,0730 mL pada labu ukur 250 mL, kemudian dilarutkan dengan akuades hingga tanda batas dan digojog hingga homogen.

### **3.3.3 Pembuatan Larutan Buffer pH 7**

Natrium hidrogen fosfat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) dan natrium dihidrogen fosfat ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ditimbang sebanyak 1,7217 dan 2,1152 gram menggunakan cawan arloji, kemudian dilarutkan dengan akuades pada labu ukur 250 mL hingga tanda batas dan digojog hingga homogen. Larutan dinetralkan hingga pH 7 dengan larutan NaOH 0,1 M.

### **3.3.4 Pembuatan Larutan induk BPA 50 mM**

Bisfenol-A (BPA) ditimbang sebanyak 0,2850 gram menggunakan kaca arloji, kemudian dilarutkan dengan NaOH 0,1 M pada labu ukur 25 mL hingga tanda batas dan digojog hingga homogen.

### **3.3.5 Pembuatan $\text{TiO}_2$ Nano**

$\text{TiO}_2$  teknis dilarutkan dengan NaOH 12 M pada labu ukur 250 mL hingga tanda batas dan digojog hingga homogen. Refluks larutan  $\text{TiO}_2$  teknis tersebut selama 24 jam pada suhu  $120^\circ\text{C}$ , kemudian dinetralkan hingga pH 7 menggunakan larutan HCl 0,1 M. Setelah mencapai pH 7 saring larutan sehingga didapat filtrat dan residu. Residu dari hasil penyaringan dioven selama 12 jam pada suhu  $60^\circ\text{C}$ , kemudian dikalsinasi  $400^\circ\text{C}$  selama 2 jam dan dilakukan annealing  $10^\circ\text{C}/\text{menit}$ .  $\text{TiO}_2$  nanorods yang dihasilkan dianalisis dengan FTIR dan TEM.

### **3.3.6 Modifikasi EPK/n $\text{TiO}_2$**

Grafit dan parafin (7:3) sebanyak 100 mg dicampurkan, kemudian masukkan campuran ke dalam rangkaian elektroda.  $\text{TiO}_2$  nano sebanyak 10, 25, 50 mg dilarutkan dengan etanol. Selanjutnya teteskan  $\text{TiO}_2$  nano dengan komposisi yang berbeda-beda (10, 25, dan 50 mg) pada masing-masing permukaan elektroda pasta karbon yang sebelumnya telah digosokkan pada kertas. Tunggu sampai kering dan EPK/n $\text{TiO}_2$  siap digunakan sebagai elektroda kerja. Campuran grafit dan  $\text{TiO}_2$  nano dianalisis menggunakan FTIR, TEM, dan XRD.

### 3.3.7 Optimasi Komposisi nTiO<sub>2</sub>

Larutan induk BPA 50 mM diambil sebanyak 0,5 mL dilarutkan dengan buffer fosfat pH 10 pada labu ukur 25 mL hingga tanda batas dan digojog hingga homogen. Selanjutnya dilakukan optimasi pada variasi komposisi nTiO<sub>2</sub> 10, 25, dan 50 mg dengan CV pada rentang potensial 0-1000 mV dan laju pindai 100 mV/s.

### 3.3.8 Optimasi pH Larutan BPA 1 mM

Larutan induk BPA 50 mM diambil sebanyak 0,5 mL dilarutkan dengan variasi buffer fosfat (pH 6-10) pada labu ukur 25 mL hingga tanda batas dan digojog hingga homogen. Selanjutnya dilakukan optimasi pH larutan BPA 1 mM dengan CV pada rentang potensial 0-1000 mV dan laju pindai 100 mV/s.

### 3.3.9 Penentuan LOD dan LOQ

Larutan induk BPA 50 mM diambil beberapa mL untuk membuat variasi larutan BPA (0,1; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; dan 10 mM) dilarutkan dengan buffer fosfat pH 10 pada labu ukur 25 mL hingga tanda batas dan digojog hingga homogen. Selanjutnya diukur dengan CV pada rentang potensial 0-1000 mV dan laju pindai 100 mV/s.

### 3.3.10 Penentuan Akurasi (% Recovery)

Larutan standar BPA 10 mM diambil sebanyak 2,5 dan 5 mL untuk membuat larutan *spike* bertingkat yang ditambahkan dengan 25 mL sampel air mineral yang sebelumnya sudah dipaparkan dengan cahaya matahari dan dilarutkan dengan buffer fosfat pH 10 pada labu ukur 50 mL hingga tanda batas kemudian digojog hingga homogen. Selanjutnya dibuat larutan dengan cara yang sama tanpa menambahkan larutan standar BPA 10 mM sebagai sampel dan diukur dengan CV pada rentang potensial 0-1000 mV dan laju pindai 100 mV/s.

### 3.3.11 Pengujian Kadar Bisfenol-A dalam Sampel Air Mineral

Sampel air mineral yang sudah dipaparkan dengan cahaya matahari selama 20 hari dipipet sebanyak 25 mL dilarutkan dengan larutan buffer fosfat pH 10 pada

labu ukur 50 mL hingga tanda batas dan digojog hingga homogen. Selanjutnya diukur dengan CV pada rentang potensial 0-1000 mV dan laju pindai 100 mV/s.



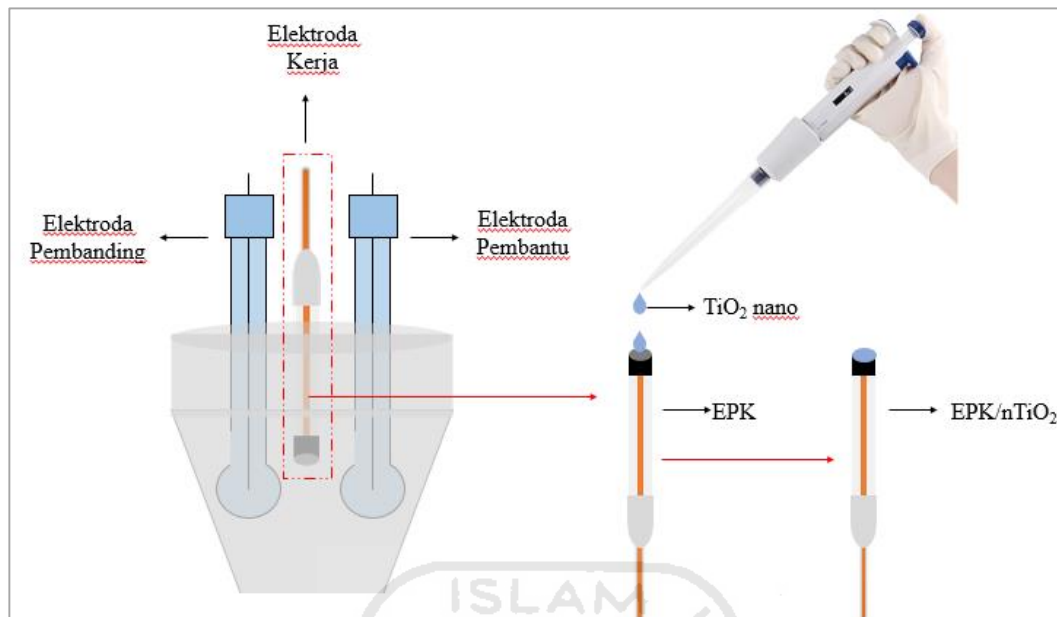
## **BAB IV**

### **HASIL DAN PEMBAHASAN**

Pada penelitian ini akan dibahas tentang EPK/nTiO<sub>2</sub> untuk deteksi BPA dalam air mineral secara voltametri yang dilakukan di Laboratorium Penelitian DIII Analisis Kimia Prodi DIII Analisis Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia. Penelitian ini meliputi karakterisasi material EPK/nTiO<sub>2</sub> menggunakan TEM, SEM, XRD, dan FTIR, analisis senyawa BPA dalam air mineral menggunakan potentiostat eDAQ ER466, dan sebelum dilakukannya analisis senyawa BPA perlu dilakukan validasi metode analisis untuk membuktikan metode tersebut memenuhi persyaratan untuk digunakan. Parameter validasi metode analisis meliputi linearitas, presisi, LOD, LOQ, dan akurasi.

#### **4.1 Preparasi nTiO<sub>2</sub> dan Modifikasi EPK/nTiO<sub>2</sub>**

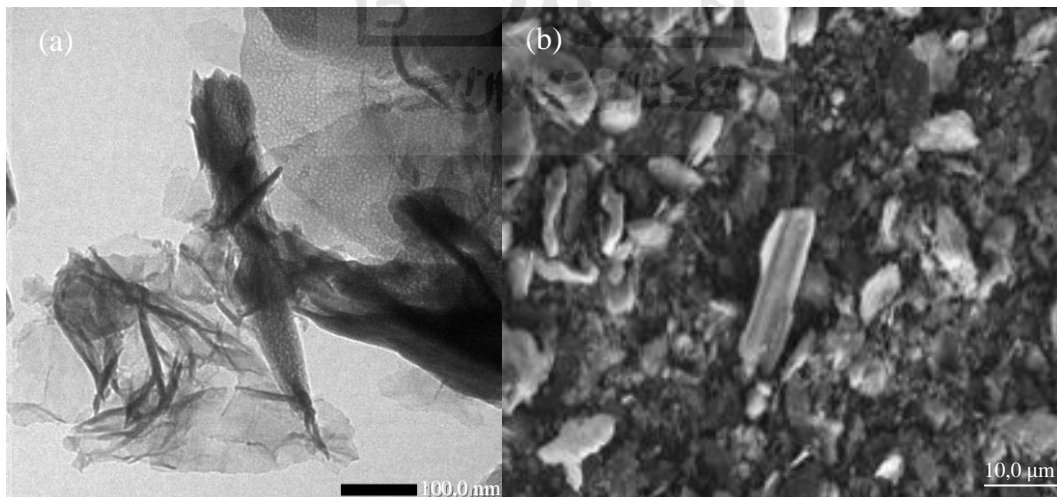
Titanium dioksida berbasis nano partikel (nTiO<sub>2</sub>) dibuat dengan proses awal TiO<sub>2</sub> teknis direaksikan dengan NaOH 12 M. Selama proses hidrotermal 24 jam pada suhu 120 °C, ikatan TiO<sub>2</sub> akan terurai yang kemudian terbentuk ikatan Ti-OH dan ikatan Ti-O-Na dengan adanya penambahan NaOH. Larutan hasil refluks tersebut dinetralkan hingga pH 7 menggunakan larutan HCl 0,1 M. Kemudian diambil residu hasil penyaringan dioven selama 12 jam pada suhu 60 °C dan dikalsinasi 400 °C selama 2 jam, sehingga menghasilkan TiO<sub>2</sub> berbasis nano. Kemudian untuk modifikasi EPK/nTiO<sub>2</sub> dapat dilihat pada Gambar 4.1, yang sebelumnya telah dirangkai EPK sedemikian rupa dan ditetaskan dengan komposisi nTiO<sub>2</sub> yang telah ditentukan dalam 0,5 mL etanol p.a menggunakan mikropipet. Tunggu hingga nTiO<sub>2</sub> pada permukaan EPK kering dan EPK/nTiO<sub>2</sub> siap digunakan untuk analisis BPA. Diketahui bahwa EPK/nTiO<sub>2</sub> yang dibuat memiliki permukaan yang terbaharukan, dimana EPK dapat digosok pada kertas yang bersih dan ditetaskan kembali dengan nTiO<sub>2</sub>.



Gambar 4.1 Ilustrasi modifikasi EPK/nTiO<sub>2</sub>

#### 4.2 Karakterisasi EPK/nTiO<sub>2</sub>

Karakterisasi nTiO<sub>2</sub> yang diperoleh melalui sintesis hidrotermal kemudian dianalisis menggunakan TEM, SEM, XRD, dan FTIR. Dapat dilihat pada Gambar 4.1 (a) dan (b) dibawah ini yang merupakan hasil dari karakterisasi TEM dan SEM.



Gambar 4.2 (a) Gambar permukaan EPK/nTiO<sub>2</sub> menggunakan TEM dan (b) Gambar permukaan EPK/nTiO<sub>2</sub> menggunakan SEM

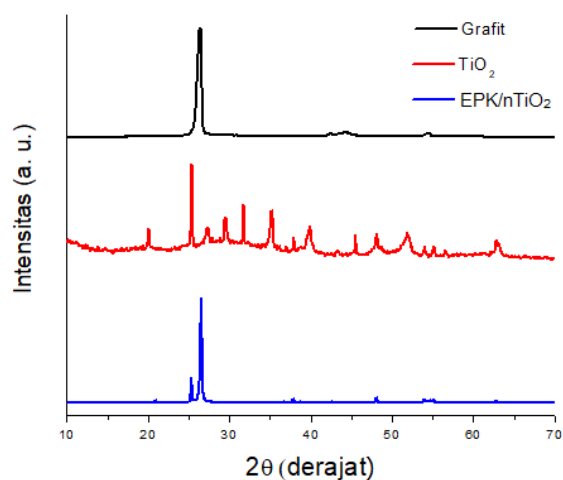
Analisis TEM dan SEM dilakukan untuk mengetahui struktur kristal dari permukaan EPK/nTiO<sub>2</sub>. Pada Gambar 4.2 (a) memperlihatkan bentuk kristal

EPK/nTiO<sub>2</sub> dalam bentuk 2D sedangkan pada Gambar 4.2 (b) memperlihatkan permukaan EPK/nTiO<sub>2</sub> dalam bentuk 3D, yang mana pada kedua gambar teramati berbentuk batangan panjang seperti jarum dengan kisaran panjang permukaan nTiO<sub>2</sub> sebesar 100-120 nm dan lebar permukaan nTiO<sub>2</sub> sebesar 10 nm.

Analisis XRD merupakan teknik analisis non-destruktif untuk menentukan perubahan *basal spacing* yang terjadi pada EPK/nTiO<sub>2</sub> dan mengetahui kristalinitas suatu material dengan menggambarkan hubungan antara intensitas dengan sudut 2θ. Identifikasi suatu senyawa dilakukan dengan membandingkan puncak difraktogram pada sudut 2θ elektroda pasta karbon dengan TiO<sub>2</sub> nano dan EPK/nTiO<sub>2</sub> serta referensi.

Tabel 4.1 JCPDS (21-1272) (Prabu dan Perumal, 2015)

Sudut 2θ (°)	Intensity
25,281	100
37,80	20
48,049	35
53,89	20
55,06	20
62,688	14
68,76	6
70,309	6
74,029	2

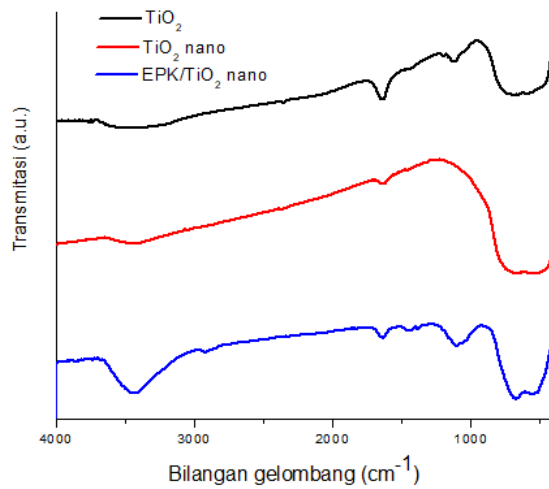


Gambar 4.3 Difraktogram elektroda

Hasil difraktogram elektroda pada Gambar 4.3 menunjukkan puncak karakteristik senyawa grafit pada sudut  $2\theta = 26,3$  dan untuk senyawa  $n\text{TiO}_2$  berada pada sudut  $2\theta = 25,5$  dan karakterisasi pada EPK/ $n\text{TiO}_2$  mengindikasikan bahwa karakterisasi senyawa grafit dan senyawa  $n\text{TiO}_2$  berada pada puncak yang sama. Posisi puncak difraksi dan data intensitas yang diperoleh dari difraktogram sinar-X pada  $n\text{TiO}_2$  kemudian dibandingkan dengan referensi (Prabu dan Perumal, 2015) yaitu data JCPDS yang dapat dilihat pada Tabel 4.1 supaya dapat diketahui fasa dari sampel tersebut. Setelah dicocokkan dengan data JCPDS (21-1272) diperoleh posisi sudut  $2\theta$  yang menunjukkan bahwa  $n\text{TiO}_2$  memiliki fasa anatase.

Analisis lain yang digunakan untuk mendukung terbentuknya EPK/ $n\text{TiO}_2$  dan menyajikan data bahwa tidak ada senyawa lain atau kontaminan pada EPK/ $n\text{TiO}_2$  adalah data analisis dari FTIR. Karakterisasi  $\text{TiO}_2$  teknis,  $\text{TiO}_2$  nano, dan EPK/ $n\text{TiO}_2$  dengan FTIR pada rentang bilangan gelombang  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  berfungsi untuk mengetahui gugus-gugus fungsional senyawa dalam elektroda. Hasil analisis FTIR  $\text{TiO}_2$  teknis,  $\text{TiO}_2$  nano, dan EPK/ $n\text{TiO}_2$  terdapat pada Gambar 4.3.





Gambar 4.4 Spektra FTIR elektroda

Tabel 4.2 Perbandingan hasil penelitian saat ini dengan penelitian sebelumnya

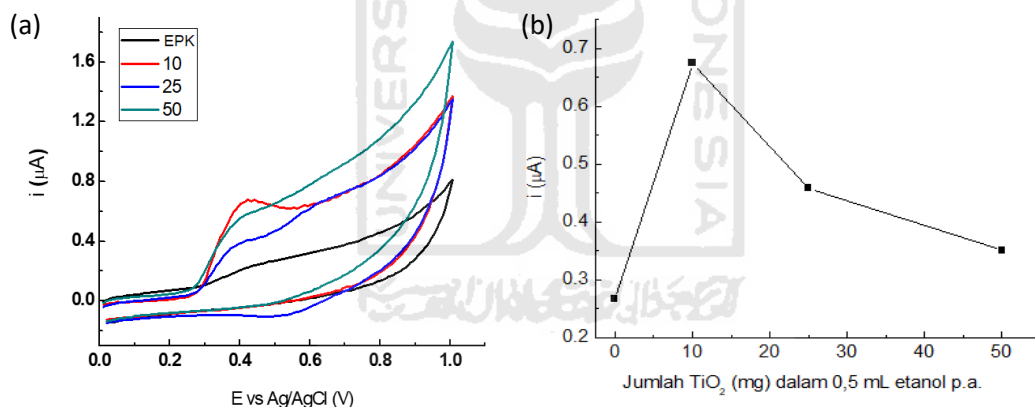
Gugus Fungsi	Penelitian saat ini	Penelitian sebelumnya (Listanti <i>at al.</i> , 2018)
Ti-OH	1633,42 cm <sup>-1</sup>	1632 cm <sup>-1</sup>
OH	3431,37cm <sup>-1</sup>	3368 cm <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> O	2918,52 cm <sup>-1</sup>	2377 cm <sup>-1</sup>
Ti-O-Ti	1382,51 – 1441,80 cm <sup>-1</sup>	1400 cm <sup>-1</sup>
Ti-O	673,66 cm <sup>-1</sup>	633 cm <sup>-1</sup>
Ti-O-O	555,47 cm <sup>-1</sup>	503 cm <sup>-1</sup>

Berdasarkan hasil karakterisasi untuk spektra EPK/nTiO<sub>2</sub> pada Tabel 4.4 terlihat adanya pergeseran serapan bilangan gelombang pada 1633,42 cm<sup>-1</sup> yang merupakan gugus fungsi dari ikatan O-H terkait dengan atom titanium (Ti-OH), yang kemudian muncul kembali bilangan gelombang pada 3431,37cm<sup>-1</sup> yang berasal dari ikatan O-H akibat adanya penyerapan H<sub>2</sub>O, dimana serapan H<sub>2</sub>O terdapat pada bilangan gelombang 2918,52 cm<sup>-1</sup>. Pada bilangan gelombang 1382,51 – 1441,80 cm<sup>-1</sup> terdapat vibrasi atom Ti-O-Ti dan pada bilangan gelombang 673,66 cm<sup>-1</sup> terdapat vibrasi Ti-O. Sedangkan pada bilangan gelombang 555,47 cm<sup>-1</sup> terdapat serapan dari Ti-O-O. Hal ini sesuai dengan hasil karakterisasi FTIR dari

TiO<sub>2</sub> pada penelitian sebelumnya, dimana dapat teridentifikasi pada bilangan gelombang 633 cm<sup>-1</sup> dan 732 cm<sup>-1</sup> terdapat vibrasi atom Ti-O, pada bilangan gelombang 1400 cm<sup>-1</sup> terdapat vibrasi atom Ti-O-Ti, dan terdapat adsorpsi Ti-O-O pada bilangan gelombang 503 cm<sup>-1</sup>. Pada bilangan gelombang 1047 cm<sup>-1</sup> terdapat regangan O-C-O. vibrasi O-H terdapat pada bilangan gelombang 1632 cm<sup>-1</sup> dan 3368 cm<sup>-1</sup>. Sementara absorpsi H<sub>2</sub>O terdapat pada bilangan gelombang 2377 cm<sup>-1</sup> (Listanti *at al.*, 2018).

### 4.3 Pengukuran Optimasi Komposisi nTiO<sub>2</sub> dan pH

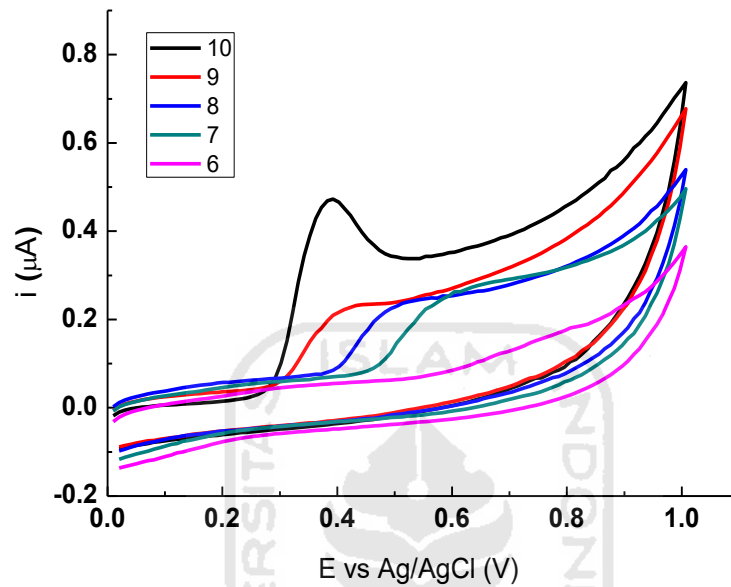
Tahap pertama yang dilakukan adalah pengukuran optimasi pada variasi komposisi nTiO<sub>2</sub> 10, 25, dan 50 mg dengan CV pada rentang potensial 0-1000 mV dan laju pindai 100 mV/s, sehingga didapatkan hasil voltammogram pada Gambar 4.4.



Gambar 4.5 (a) Voltammogram CV terkait optimasi komposisi nTiO<sub>2</sub> dalam larutan standar BPA 1 mM pH 10 dengan laju pindai 100 mV/s dan (b) Grafik hubungan antara arus terhadap komposisi nTiO<sub>2</sub>

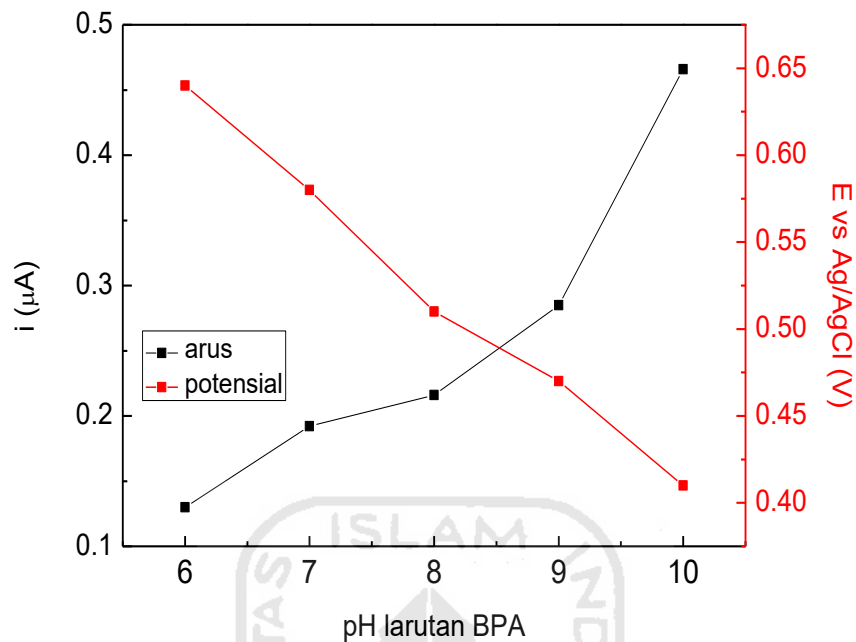
Berdasarkan Gambar 4.5 (a) dan (b) diatas nTiO<sub>2</sub> dalam 0,5 mL etanol p.a optimal pada komposisi 10 mg. Hal ini diasumsikan bahwa pada komposisi 25 mg dan 50 mg nTiO<sub>2</sub> pada EPK tersebut terlalu tebal sehingga mengurangi respon arus yang dihasilkan, dimana pada komposisi 25 mg dan 50 mg diperoleh arus sebesar 0,45 µA dan 0,35 µA sedangkan pada komposisi 10 mg memiliki arus sebesar 0,68 µA. Hal ini dikarenakan terjadinya penurunan fungsi grafit pada elektroda tersebut.

Tahap selanjutnya dilakukan pengukuran optimasi pH menggunakan larutan BPA 1 mM dengan CV pada rentang potensial 0-1000 mV dan laju pindai 100 mV/s, sehingga didapatkan hasil voltammogram pada Gambar 4.6.



Gambar 4.6 Voltammogram CV terkait optimasi pH larutan BPA 1 mM pada variasi pH dengan laju pindai mV/s

Secara umum, pH sebagai salah satu variabel, yang sangat mempengaruhi arus dan bentuk voltammogram. Seperti yang terlihat pada Gambar 4.6 dengan nilai pH yang berbeda dari 6-10, diperoleh arus puncak yang semakin meningkat seiring dengan meningkatnya nilai pH dan arus optimal berada pada pH 10 ( $pK_a$  10,2). Dengan meningkatnya pH, besarnya puncak katodik berkurang dan molekul menjadi lebih mudah teroksidasi. Selanjutnya, gelombang akan bergeser secara linear menuju nilai yang kurang positif.

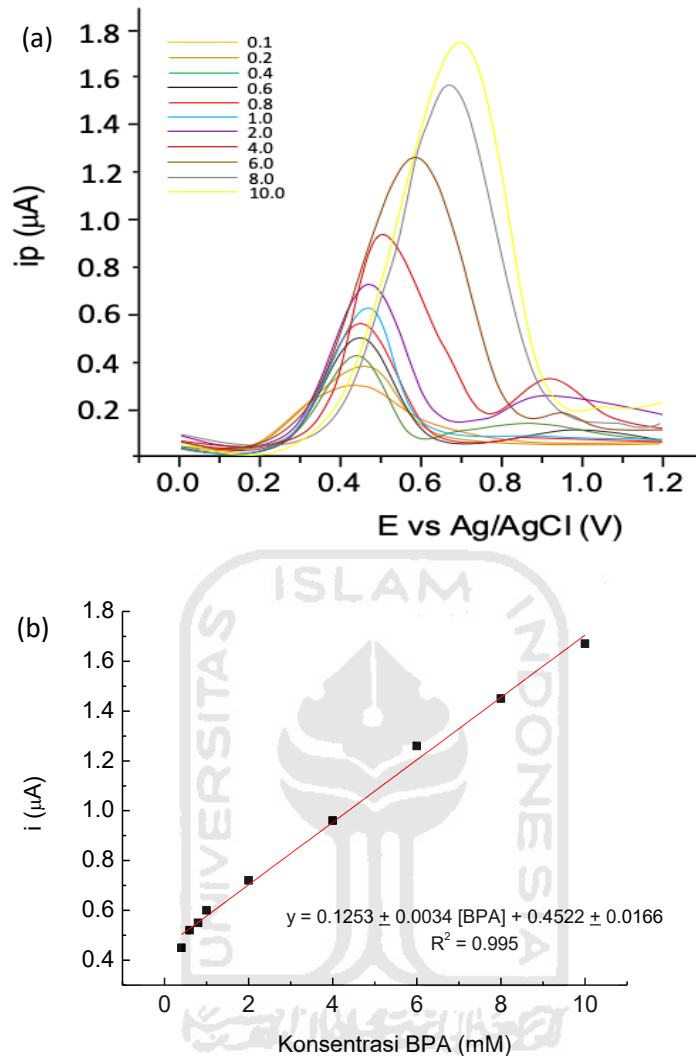


Gambar 4.7 Hasil pengukuran optimasi pH (-■-) Grafik hubungan antara arus terhadap pH dan (-■-) Grafik hubungan antara potensial terhadap pH

Berdasarkan grafik pada Gambar 4.7 diperoleh persamaan  $y = -0,057 \text{ V/pH} + 0,978$  yang mengindikasikan bahwa sensor EPK/nTiO<sub>2</sub> memiliki kinerja yang baik karena memiliki nilai slope yang mirip dengan faktor Nernst secara teoritis sebesar -0,05916 V/pH.

#### 4.4 Validasi Metode

Parameter-parameter validasi metode yang digunakan di dalam penelitian ini diantaranya yaitu linieritas, LOD, LOQ, presisi, dan akurasi. Adapun hasil pengujian untuk daerah linieritas pada EPK/nTiO<sub>2</sub> dapat dilihat dari grafik hubungan dibawah ini.



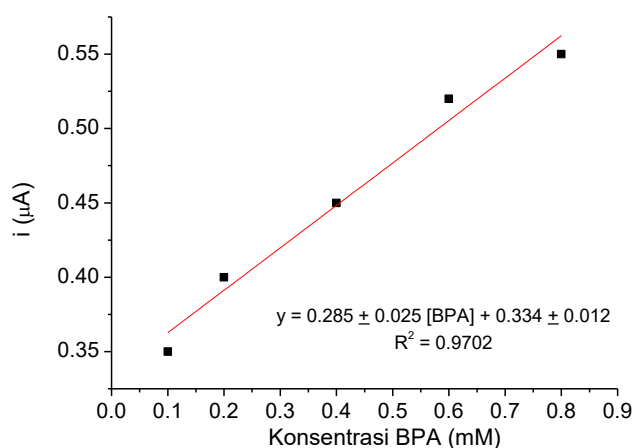
Gambar 4.8 (a) Voltammogram DPV dan (b) grafik hubungan antara arus terhadap variasi konsentrasi BPA pada pH 10 dengan laju pindai 50 mV/s

Berdasarkan Gambar 4.8 (a) dan (b) tersebut diindikasikan bahwa daerah linieritas EPK/nTiO<sub>2</sub> berada pada rentang 0,4-1,8 μA dengan persamaan regresi linier  $y = 0,1253 (0,0034) [\text{BPA}] + 0,4522 (0,0166)$  dan koefisien determinan ( $R^2$ ) diperoleh sebesar 0,995 dengan nilai koefisien korelasi ( $r$ ) 0,9975 dapat dinyatakan bahwa hasil pengujian telah memenuhi kriteria keberterimaan, dimana keberterimaan untuk koefisien korelasi harus lebih besar atau sama dengan 0,997 untuk parameter farmasi (ICH). Kemudian untuk LOD dan LOQ dapat ditentukan dari data yang didapat pada Tabel 4.2 berikut ini.

Tabel 4.3 Hasil pengukuran deret standar

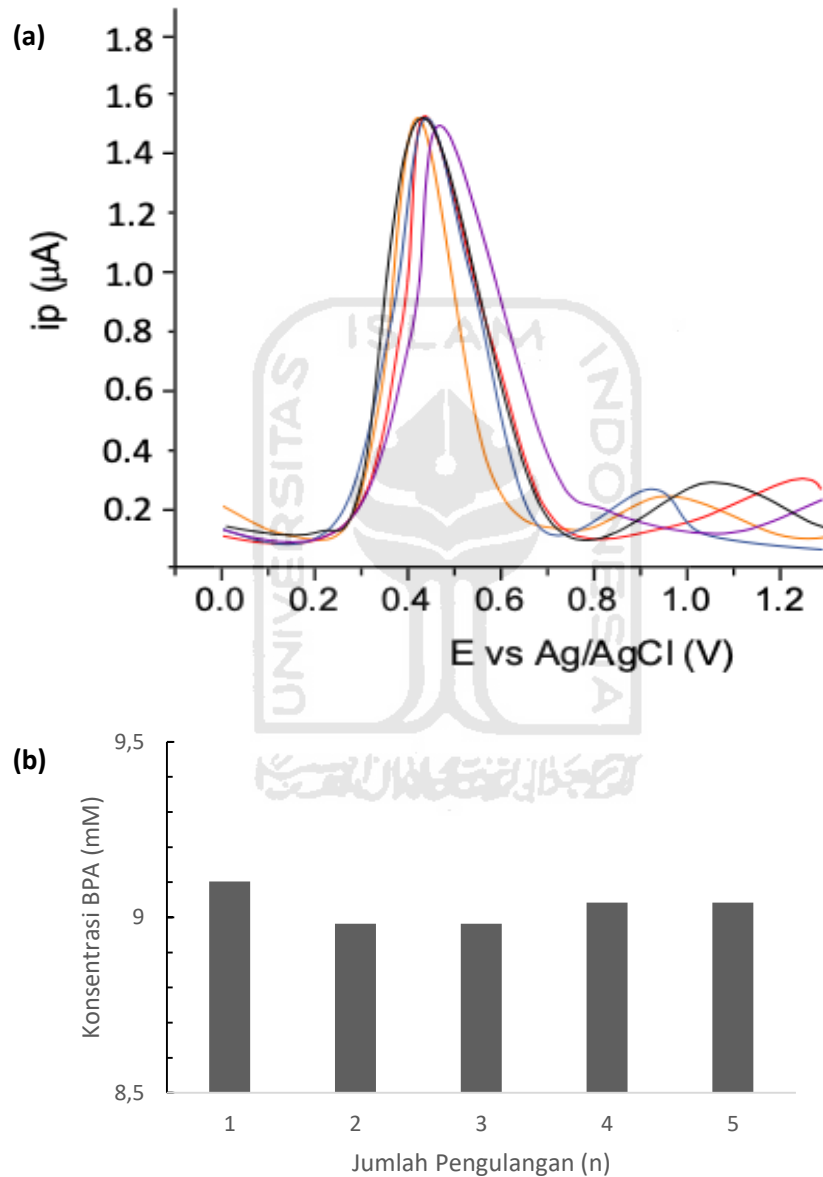
Konsentrasi BPA (mM)	Arus ( $\mu\text{A}$ )
0,1	0,35
0,2	0,40
0,4	0,45
0,6	0,52
0,8	0,55

Berdasarkan Tabel 4.2 dapat diperoleh grafik hubungan antara arus terhadap konsentrasi BPA (Gambar 4.9) yang mana diperoleh persamaan regresi linier  $y = 0,285 (0,025) [\text{BPA}] + 0,334 (0,012)$ . Kemudian dari persamaan regresi linier tersebut dapat ditentukan nilai dari standar deviasi yaitu sebesar 0,012 sehingga diperoleh hasil masing-masing LOD dan LOQ sebesar 0,1261 mM dan 0,4205 mM. Hal ini mengindikasikan bahwa EPK/nTiO<sub>2</sub> yang dibuat mampu memberikan respon terhadap senyawa BPA dan telah memenuhi kriteria keberterimaan yang mana nilai LOQ lebih besar dari nilai LOD dengan jumlah terkecil yang mampu untuk dianalisis ialah 0,1261 mM, sehingga dapat dikatakan bahwa EPK/nTiO<sub>2</sub> memiliki sensitivitas yang cukup baik.



Gambar 4.9 Grafik hubungan antara arus terhadap konsentrasi untuk penentuan LOD dan LOQ

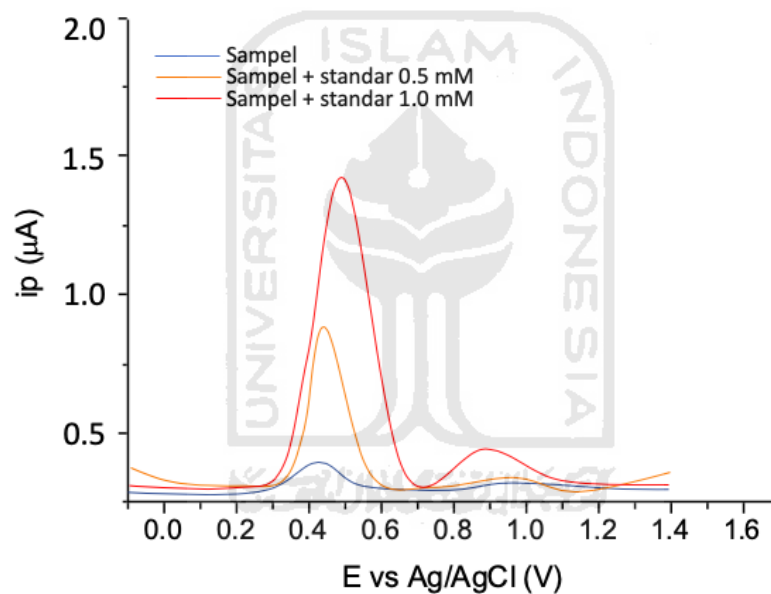
Adapun nilai % RSD yang diperoleh dari grafik batang yang ditunjukkan pada Gambar 4.10 sebesar 0,55 % dengan nilai  $CV_{\text{Horwitz}}$  sebesar 4,99 %. Hal ini mengindikasikan bahwa nilai % RSD masuk dalam kriteria keberterimaan karena  $\% \text{RSD} < 2 \%$  dan  $\% \text{RSD} < CV_{\text{Horwitz}}$ .



Gambar 4.10 (a) Voltammogram DPV dan (b) Grafik batang hasil pengukuran standar BPA 10 mM pada pH 10 dengan laju pindai 50 mV/s

#### 4.5 Penentuan Kadar Sampel dan Nilai Akurasi pada Contoh Air Mineral

Penentuan penentuan kadar BPA dan % perolehan kembali (*Recovery*) dalam contoh air mineral dilakukan menggunakan CV pada rentang potensial 0-1000 mV dan laju pindai 100 mV/s. Contoh air mineral dalam penelitian ini sebelum dianalisis telah dipaparkan terlebih dahulu dengan sinar matahari, yang diletakkan di dekat jendela Laboratorium Penelitian DIII Analisis Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia selama 20 hari (9 s/d 29 agustus 2019). Adapun Voltammogram yang dihasilkan dapat dilihat dibawah ini:



Gambar 4.11 Voltammogram DPV sampel

Berdasarkan hasil pengukuran pada Gambar 4.11 telah diperoleh hasil pengukuran sampel dan spike yang dapat dilihat pada Tabel 4.3, yang menunjukkan bahwa contoh air mineral positif mengandung BPA dengan kadar sebesar 0,3207 mM. Hal ini mengindikasikan bahwa air mineral tersebut tidak baik untuk dikonsumsi karena minimal BPA yang dapat dikonsumsi ialah sebesar 0,0002 mM/harinya. Kemudian untuk nilai % *Recovery* dapat ditentukan dari penambahan standar BPA yang telah diketahui konsentrasinya yaitu sebesar 0,5 mM dan 1,0 mM



yang secara berturut-turut diperoleh sebesar 97,48 % dan 104,45 %. Nilai % *Recovery* disini telah memasuki rentang keberterimaan yaitu antara 85-115 % untuk spike matrix berdasarkan Standar Nasional Indonesia (SNI).

Tabel 4.4 Hasil pengukuran sampel dan spike pada contoh air mineral

Analisis	Arus ( $\mu\text{A}$ )	% <i>Recovery</i> (%)
sampel	0,3207	-
sampel + standar 0,5 mM	0,8081	97,48
sampel + standar 1,0 mM	1,3651	104,45

#### 4.6 Perbandingan Metode

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan sebelumnya oleh Gatidou *at al.*, 2007 dapat dilihat pada Tabel 4.4 berikut yang kemudian dibandingkan dengan hasil penelitian saat ini.

Tabel 4.5 Perbandingan metode penelitian

Metode yang digunakan	Sampel	Daerah Linear	LOD (mg/L)	Referensi
GC-MS	Air limbah	-	140,00	Gatidou <i>at al.</i> , 2007
Voltametri	Air mineral	0,4-1,8 $\mu\text{A}$	2,90	penelitian saat ini

Menurut Gatidou *at al.*, 2007 GC-MS mampu memberikan respon dengan konsentrasi terkecil sebesar 140,00 mg/L dengan persamaan regresi linear  $y = 1,909x - 0,023$  dan koefisien determinan ( $R^2$ ) sebesar 0,9982 dengan koefisien korelasi ( $r$ ) sebesar 0,9964 sehingga dapat dinyatakan bahwa hasil pengujian tidak memenuhi kriteria keberterimaan, dimana menurut ICH (singkatan ICH) keberterimaan untuk koefisien korelasi harus lebih besar atau sama dengan 0,997

untuk parameter farmasi. Kemudian diperoleh % RSD sebesar 5,00 % dan  $CV_{\text{Horwitz}}$  sebesar 1,11 % yang menunjukkan bahwa % RSD > 2 dan % RSD >  $CV_{\text{Horwitz}}$ . Hal ini disimpulkan bahwa % RSD yang diperoleh pada penelitian sebelumnya tidak memasuki rentang keberterimaan yang mana % RSD harus lebih kecil dari 2 % dan lebih kecil dari  $CV_{\text{Horwitz}}$ . Selain itu, diperoleh nilai perolehan kembali sebesar 86,7 %, 93,2 %, dan 87,7 % yang mengindikasikan bahwa penelitian yang telah dilakukan sebelumnya memasuki rentang keberterimaan untuk nilai perolehan kembali yaitu antara 85-115 % untuk spike matrix berdasarkan Standar Nasional Indonesia (SNI). Berdasarkan hasil dari pengujian yang telah dilakukan dapat diindikasikan bahwa analisis BPA menggunakan EPK/nTiO<sub>2</sub> memiliki sensitivitas dan stabilitas yang lebih baik dibandingkan menggunakan GC-MS.



## **BAB V**

### **PENUTUP**

#### **5.1 Kesimpulan**

Berdasarkan hasil pengujian yang dilakukan dapat dinyatakan bahwa nTiO<sub>2</sub> yang dimodifikasi dengan EPK untuk analisis senyawa BPA telah berhasil dibuat. EPK yang sebelumnya telah dirangkai sedemikian rupa di teteskan dengan komposisi nTiO<sub>2</sub> yang telah ditentukan dalam 0,5 mL etanol p.a menggunakan mikropipet. EPK/nTiO<sub>2</sub> yang telah dibuat tersebut mampu memberikan respon yang baik terhadap senyawa BPA pada pH 10 dengan konsentrasi terkecil yang dapat dianalisis sebesar 0,1261 mM. EPK/nTiO<sub>2</sub> telah memenuhi kriteria keberterimaan sebagai metode baru yang dikembangkan dengan nilai % RSD sebesar 0,55 % yang menunjukkan bahwa % RSD < 2 dan % RSD < CV<sub>Horwitz</sub>. Selain itu hasil pengujian BPA pada sampel nyata menunjukkan nilai perolehan kembali sebesar 97,48 % dan 104,45 %. Hal ini membuktikan bahwa EPK/nTiO<sub>2</sub> yang dibuat memiliki sensitivitas dan stabilitas yang baik dibandingkan dengan metode lain.

#### **5.2 Saran**

Perlu dilakukan uji banding metode pada penentuan BPA dalam botol kemasan air mineral seperti metode HPLC.

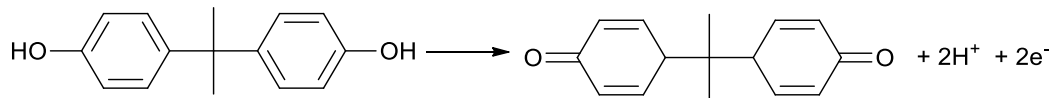
## DAFTAR PUSTAKA

- Alivov, Y. dan Van, Z. Y. 2009. a TiO<sub>2</sub> Nanostructure Transformation: from Ordered Nanotubes to Nanoparticles. *Nanotechnology*. 20: 40-56
- Badan Pengawasan Obat dan Makanan. 2011. *Keputusan Kepala Badan Pengawas Obat dan Makanan Republik Indonesia Nomor HK.03.1.23.07.11.6664 Tahun 2011 Tentang Pengawasan Kemasan Pangan*. Jakarta: BPOM.
- Gatidou, G. Thomaidis, N. S. Stasinakis, A. S. dan Lekkas, T. D. 2007. Simultaneous Determination of the Endocrine Disrupting Compounds Nonylphenol, Nonylphenol Ethoxylates, Triclosan and Bisphenol A in Wastewater and Sewage Sludge by Gas Chromatography – Mass Spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 1138: 32-41.
- Chen, X. dan Mao, S. S. 2007. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chemical Reviews*. 107: 2891–2959.
- Gribb, A. dan Banfield, J. F. 1997. Particle Size Effects on Transformation Kinetics and Phase Stability in Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. *American Mineralogist*. 82: 717-728.
- Karabiberoglu, S. U. 2019. Sensitive Voltammetric Determination of Bisphenol A Based on a Glassy carbon Electrode Modified with Copper Oxide-Zinc Oxide Decorated on Graphene oxide. *Willey Online Library*. 31: 91-102.
- Hwu, Y. Yao, Y. D. Cheng, N. F. Tung, C. Y. dan Lin, H. M. 1997. X-ray Absorption of Nanocrystal TiO<sub>2</sub>. *Nanostructured Materials*. 9: 355-358.
- Hyun, N. S. Min, S. Y. dan Goo, K. M. 2010. Bisphenol A Migration from Polycarbonate Baby Bottle with Repeated Use. *Chemosphere*. 79: 949-952.
- Li, W. Ni, C. Lin, H. Huang, C. P. dan Ismat, S. 2004. Size Dependence of Thermal Stability of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *Journal of Applied Physics*. 96: 6663-6668.
- Listanti, A. Taufik, A. Hidayat, A. Sunaryono, S. 2018. *Journal of Physical Science and Engineering*. 3 (1): 8-15.
- Lorber, M. Schescter, A. Paepke, O. Shropshire, W. Christensen, K. dan Birnbaum, L. 2015. Exposure Assessment of Adult Intake of Bisphenol A (BPA) with Emphasis on Canned Food Dietary Exposures. *Environment International*. 77: 55-62.

- Mashhadizadeh, M. H. dan Afshar, E. 2012. Electrochemical Investigation of Clozapine (CLZ) at TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Modified Carbon Paste Electrode (TiO<sub>2</sub>NP-MCPE) and Simultaneous Adsorptive Voltammetric Determination of Two Antipsychotic Drugs. *Electrochimica Acta*. 87: 816-823.
- Nguhyen-Phan, T. D. dan Shin, E. W. 2011. Morphological Effect of TiO<sub>2</sub> Catalysts on Photocatalytic Degradation of Methylene Blue. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 17: 397-400.
- Nicholson, R. S. 1965. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. *Analytical Chemistry*. 37: 1351-1355.
- Prabu, K. M. dan Perumal, S. 2015. Micro Strain and morphological Studies of Anatase and Rutile Phase TiO<sub>2</sub> Nanocrystals Prepared via Sol-Gel and Solvothermal Method – A Comparative Study. *IJRSET*. 4 (1): 299-304.
- Riyanto, Ph. D. 2013. *Elektrokimia dan Aplikasinya*. Graha Ilmu: Yogyakarta.
- Riyanto, Ph. D. 2014. *Validasi dan Verifikasi Metode*. Deepublish: Yogyakarta.
- Shehata, M. Azab, S. M. Fekry, A. M. dan Ameer, M. A. 2016. Nano-TiO<sub>2</sub> Modified Carbon Paste Sensor for Electrochemical Nicotine Detection Using Anionic Surfactant. *Biosensors and Bioelectronics*. 79: 589-592.
- Skoog, D. A. dan Leary, J. J. 1992. *Prisiple of Instrumental analysis*. Edisi ke-4. Saunders College publishing. London.
- Wang, B. dan Li, X. 1998. Electrocatalytic Properties of Nitrous Oxide and its Voltammetric detection at Palladium Electrodeposited on a Glassy Carbon Electrode. *Analytical Chemistry*. 70: 2181-2187.
- Vilarinho, F. Sendon, R. Kellen, A.V. Vaz, M.F. dan Silva, A. S. 2019. Bisphenol A in food as a result of its migration from food packanging. *Trends in Food Science and Technology*. 91: 33-65.
- Yin, H. S. Zhou, Y. L. dan Ai, S. Y. 2009. Preparation and Characteristic of Cobalt Phthalocyanine Modified Carbon Paste Electrode for Bisphenol a Detection. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 626: 80-88.
- Zhang, H. dan Banfield, J. F. 2000. Understanding Polymorphic Phase Transformation ehavior during Growth of Nanocrystallin Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chemistry*. 104: 3481-3487.

## LAMPIRAN

### Lampiran 1. Penentuan Nilai Nernst secara Teoritis



Reaksi elektrooksidasi dari senyawa BPA (Sukriye.U.K., 2019)

$$E_{\text{sel}} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \log \frac{(R)}{(O)}$$

Keterangan: R = Tetapan gas ideal ( $8,314 \text{ Jmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

T = Temperatur

n = jumlah elektron yang terlibat dalam reaksi redoks

F = bilangan faraday  $96.500 \text{ coloum}$

R = reaksi reduksi

O = reaksi oksidasi

$$E_{\text{sel}} = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \log \frac{(R)}{(O)}$$

$$= E^{\circ} - \frac{0,5916}{2n} \log \frac{(BPA)_R}{(BPA)_O + (H^+)^2}$$

$$= E^{\circ} - \frac{0,5916}{2} \log (BPA)_R + \frac{0,5916}{2} (BPA)_O + \frac{0,5916}{2} \log (H^+)^2$$

$$= K + \frac{0,5916}{2} \log (H^+)^2$$

$$= K + \frac{0,5916}{2} 2 \log (H^+)$$

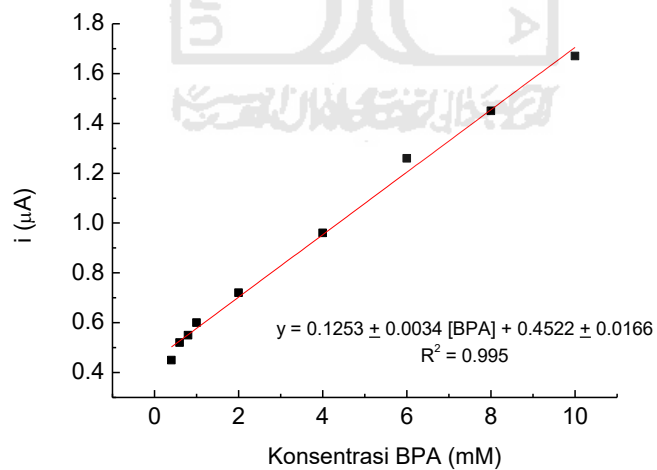
$$= K - 0,05916 \text{ pH}$$

## Lampiran 2. Validasi Metode

- Penentuan Linieritas

Tabel Penentuan daerah linier

Konsentrasi BPA (mM)	Arus ( $\mu\text{A}$ )
0,1	0,35
0,2	0,40
0,4	0,45
0,6	0,52
0,8	0,55
1	0,6
2	0,72
4	0,96
6	1,26
8	1,45
10	1,67

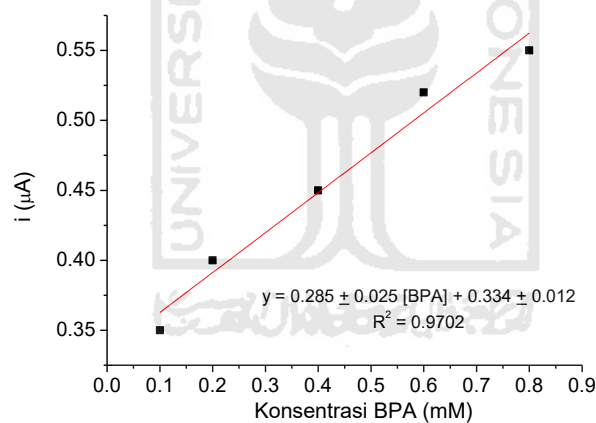


Gambar Grafik hubungan antara arus terhadap konsentrasi BPA untuk penentuan daerah linier

- Penentuan LOD dan LOQ

Tabel Penentuan LOD dan LOQ

Konsentrasi BPA (mM)	Arus ( $\mu\text{A}$ )	$y_i$	$y - y_i$	$(y - y_i)^2$
0,1	0,35	0,36264	-0,01264	0,00016
0,2	0,40	0,39118	0,00882	7,78E-05
0,4	0,45	0,44826	0,00174	3,03E-06
0,6	0,52	0,50534	0,01466	0,000215
0,8	0,55	0,56242	-0,01242	0,000154
$\sum (y - y_i)^2$				0,00061



Gambar Grafik hubungan antara arus terhadap konsentrasi untuk penentuan LOD dan LOQ

Penentuan nilai  $y_i$

- BPA 0,1 mM

$$\begin{aligned}
 y &= 0,285x + 0,334 \\
 &= 0,1298 (0,35) + 0,4196 \\
 &= 0,3626
 \end{aligned}$$



○ BPA 0,2 mM

$$\begin{aligned}y &= 0,285x + 0,334 \\ &= 0,1298 (0,40) + 0,4196 \\ &= 0,3912\end{aligned}$$

○ BPA 0,4 mM

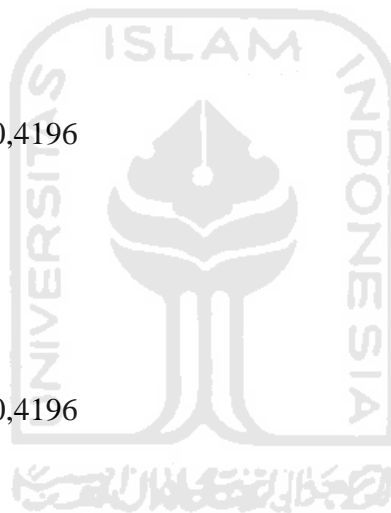
$$\begin{aligned}y &= 0,285x + 0,334 \\ &= 0,1298 (0,45) + 0,4196 \\ &= 0,4483\end{aligned}$$

○ BPA 0,6 mM

$$\begin{aligned}y &= 0,285x + 0,334 \\ &= 0,1298 (0,52) + 0,4196 \\ &= 0,5053\end{aligned}$$

○ BPA 0,8 mM

$$\begin{aligned}y &= 0,285x + 0,334 \\ &= 0,1298 (0,55) + 0,4196 \\ &= 0,5624\end{aligned}$$



Penentuan Standar Deviasi

$$\begin{aligned}SD &= \sqrt{\frac{\sum(y-y_i)^2}{n-1}} \\ &= \sqrt{\frac{0,00061}{5-1}} \\ &= \sqrt{0,000152} \\ &= 0,012\end{aligned}$$

Penentuan nilai LOD dan LOQ

$$\begin{aligned} \text{LOD} &= \frac{3 \times \text{SD}}{\text{slope}} & \text{LOQ} &= \frac{10 \times \text{SD}}{\text{slope}} \\ &= \frac{3 \times 0,012}{0,285} & &= \frac{3 \times 0,012}{0,285} \\ &= 0,1261 & &= 0,4205 \end{aligned}$$

- Penentuan Nilai Presisi (%RSD)

Tabel Penentuan nilai presisi

Pengulangan	Arus ( $\mu\text{A}$ )	Konsentrasi BPA (mM)	$x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$
1	1,52	9,1018	0,0719	0,0052
2	1,50	8,9820	- 0,0479	0,0023
3	1,50	8,9820	- 0,0479	0,0023
4	1,51	9,0419	0,0120	0,0001
5	1,51	9,0419	0,0120	0,0001
$\bar{x}$	1,5080	9,0299	$\sum (x - \bar{x})^2$	0,0100

$$\begin{aligned} \text{SD} &= \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{n - 1}} \\ &= \sqrt{\frac{0,0100}{5 - 1}} \\ &= \sqrt{0,0025} \\ &= 0,0501 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ RSD} &= \frac{\text{SD}}{\bar{x}} \times 100 \% \\ &= \frac{0,0501}{9,0299} \times 100 \% \\ &= 0,55 \% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 CV_{\text{Horwitz}} &= 2^{1 - 0,5 \log C} \\
 &= 2^{1 - 0,5 \log 0,0023} \\
 &= 4,99 \%
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 C &= 10 \text{ mM} \\
 &= 10 \times 10^{-3} \text{ M} \\
 &= 10 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \\
 &= \frac{10 \times 10^{-3} \text{ mol} \times Mr \text{ BPA}}{L} \\
 &= \frac{10 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 228,29 \text{ g/mol}}{L} \\
 &= 2,2829 \text{ g/L}
 \end{aligned}$$

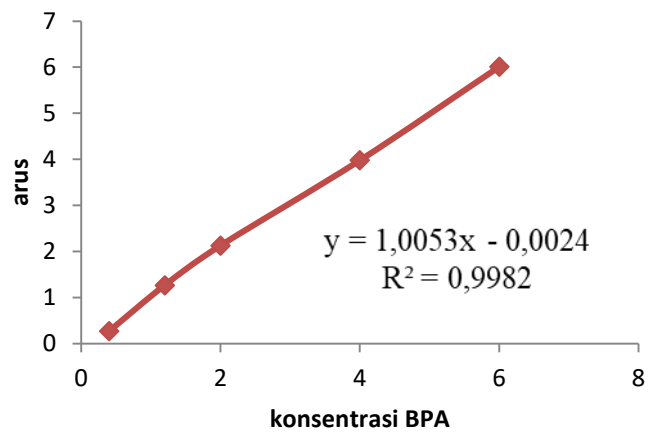
$$1 \text{ L} \approx 1 \text{ Kg}$$

$$\begin{aligned}
 C &= \frac{2,2829 \text{ g}}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ Kg}}{1000 \text{ g}} \\
 &= 2,3 \times 10^{-3} \text{ Kg/L}
 \end{aligned}$$

### Lampiran 3. Penentuan Kadar BPA dan Nilai Akurasi

Tabel Penentuan kadar BPA dan nilai akurasi

Konsentrasi BPA (mM)	Arus ( $\mu\text{A}$ )
0,40	0,27
1,20	1,27
2,00	2,13
4,00	3,39
6,00	6,01
sampel	0,32
sampel + spike 0,5 mM	0,81
sampel + spike 1 mM	1,37



Gambar Grafik hubungan antara arus terhadap konsentrasi BPA untuk penentuan kadar BPA dalam sampel dan nilai akurasi

#### Penentuan Kadar BPA

##### o Sampel

$$y = 1,0053x - 0,0024$$

$$0,32 = 1,0053x - 0,0024$$

$$0,32 + 0,0024 = 1,0053x$$

$$x = \frac{0,32 + 0,0024}{1,0053}$$

$$x = 0,3207$$

##### o Spike 1

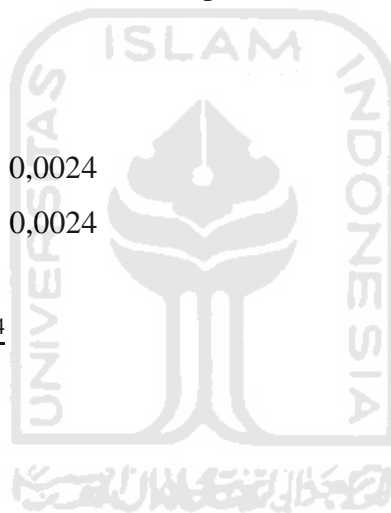
$$y = 1,0053x - 0,0024$$

$$0,81 = 1,0053x - 0,0024$$

$$0,81 + 0,0024 = 1,0053x$$

$$x = \frac{0,81 + 0,0024}{1,0053}$$

$$x = 0,8081$$



o Spike 2

$$y = 1,0053x - 0,0024$$

$$1,37 = 1,0053x - 0,0024$$

$$1,37 + 0,0024 = 1,0053x$$

$$x = \frac{1,37 + 0,0024}{1,0053}$$

$$x = 1,3652$$

Penentuan Akurasi

o Spike 1

$$\begin{aligned} \% \text{ Recovery} &= \frac{C_{0,5} - C_0}{0,5} \times 100 \% \\ &= \frac{0,8081 - 0,3207}{0,5} \times 100 \% \\ &= 97,48 \% \end{aligned}$$

o Spike 2

$$\begin{aligned} \% \text{ Recovery} &= \frac{C_1 - C_0}{1} \times 100 \% \\ &= \frac{1,3652 - 0,3207}{1} \times 100 \% \\ &= 104,45 \% \end{aligned}$$

