

LAPORAN TUGAS AKHIR

**VALIDASI METODE DETEKSI SENYAWA
3-MONOKHOLPROPANE-1,2 DIOL (3-MCPD)
MENGUNAKAN SENSOR *SCREEN PRINTED ELECTRODE*
TERMODIFIKASI Ag/TiO₂**

**Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh derajat
Ahli Madya (A.Md.Si.) Program DIII Analisis Kimia**



Disusun oleh:

**Putri Fahria Lesmana
NIM : 22231038**

**PROGRAM STUDI DIPLOMA ANALISIS KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS ISLAM INDONESIA
YOGYAKARTA
2025**

LAPORAN TUGAS AKHIR

**VALIDASI METODE DETEKSI SENYAWA
3-MONOHOLROPROPANE-1,2 DIOL (3-MCPD)
MENGUNAKAN SENSOR SCREEN PRINTED ELECTRODE
TERMODIFIKASI Ag/TiO₂**

**VALIDATION METHOD OF DETECTION OF
3-MONOHOLROPROPANE-1,2 DIOL (3-MCPD) COMPOUND
USING A MODIFIED Ag/TiO₂ SCREEN-PRINTED ELECTRODE
SENSOR**



Disusun oleh:

Putri Fahria Lesmana

NIM : 22231038

**PROGRAM STUDI DIPLOMA ANALISIS KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS ISLAM INDONESIA
YOGYAKARTA
2025**

HALAMAN PENGESAHAN

LAPORAN TUGAS AKHIR

**VALIDASI METODE DETEKSI SENYAWA
3-MONOKHOLPROPANE-1,2 DIOL (3-MCPD)
MENGUNAKAN SENSOR *SCREEN PRINTED ELECTRODE*
TERMODIFIKASI Ag/TiO₂**

Dipersiapkan dan disusun oleh:

Putri Fahria Lesmana

NIM : 22231038

Telah Disetujui oleh Dosen Pembimbing Tugas Akhir
Program Studi DIII Analisis Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia
Pada tanggal 21 Juli 2025

Menyetujui,

Ketua Program Studi



Kuntari, S.Si., M.Sc
NIK.162310401

Pembimbing



Ganjar Fadillah S.Si., M.Si., P.hD.
NIK. 182310101

HALAMAN PENGESAHAN

LAPORAN TUGAS AKHIR

**VALIDASI METODE DETEKSI SENYAWA
3-MONOKHOLPROPANE-1,2 DIOL (3-MCPD) MENGGUNAKAN
SENSOR SCREEN PRINTED ELECTRODE TERMODIFIKASI Ag/TiO₂**

Dipersiapkan dan disusun oleh:

Putri Fahria Lesmana

NIM : 22231038

Telah dipertahankan didepan tim penguji pada tanggal 21 Juli 2025

Susunan Tim Penguji

Pimbimbing/Penguji

Ganjar Fadillah S.Si., M.Si., P.hD

NIK. 182310101

Penguji I

Thorikul Huda, S.Si., M.Sc.

NIK. 052316003

Penguji II

Kuntari S.Si., M.Sc.

NIK. 162310401

**Mengetahui,
Dekan Fakultas MIPA UII**



Prof. Riyanto, S.Pd., M.Si., Ph.D.

NIK. 006120101

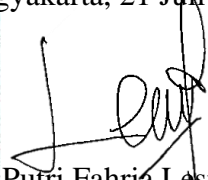


PERNYATAAN

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, 21 Juli 2025




Putri Fahria Lasmana

MOTTO

“Setiap orang menjadi guru. Setiap rumah menjadi sekolah”
(Ki Hajar Dewantara)

“Sesungguhnya bersama kesulitan ada kemudahan”
(QS. Al-Insyirah: 6)

“Barang siapa yang menyulitkan (orang lain) maka Allah akan mempersulitnya
di hari kiamat”
(HR. Al-Bukhari)

“Jaga ucapan, kendalikan ekspresi”
(Lana Rinjani Maruta)

HALAMAN PERSEMBAHAN

Alhamdulillah segala puji bagi Allah SWT yang telah memberikan rahmat serta hidayah-Nya sehingga Laporan tugas akhir ini dapat terselesaikan. Shalawat dan salam senantiasa tercurah kepada Nabi Muhammad SAW, suri teladan umat yang syafaatnya selalu kita harapkan di hari akhir. Karya ini saya persembahkan kepada kedua orang-orang tercinta yang selalu memberikan doa, dukungan dan kasih sayang tanpa batas. Di setiap kalimat yang tertulis di halaman ini, tersimpan jejak air mata, impian, semangat dan keyakinan.

Laporan Tugas Akhir ini saya persembahkan kepada:

1. Diri saya sendiri, yang yakin akan kemampuan dalam melaksanakan semua kegiatan yang telah dilalui. Terima kasih tetap bertahan hingga sekarang.
2. Kedua orang tua, nenek, kakek, serta kedua adik tercinta, yang telah memberikan kasih sayang, doa, semangat serta pengorbanan yang tak terhingga. Terima kasih atas segala dukungan kalian yang menjadi penyemangat di setiap langkah.
3. Bapak Ganjar Fadillah, S.Si., M.Si., P.hD. selaku dosen pembimbing PKL dan Tugas Akhir saya. Terima kasih atas segala bimbingan, arahan, masukan, dan juga waktu yang telah diluangkan dalam membantu saya menyelesaikan penyusunan Laporan Tugas Akhir ini.
4. Bapak/Ibu se seluruh dosen di Prodi DIII Analisis Kimia dan Fakultas Matematika Ilmu Pengetahuan Alam. Terima kasih telah memberikan ilmu yang bermanfaat dan berharga selama masa studi.
5. Agung Guritno, Fatmawati, Farhan Kamaluddin, Akhmarin Rista Ashri dan Samsul Maharis, selaku teman-teman satu bimbingan dengan saya. Terima kasih atas segala dukungan, diskusi, dan kebersamaan selama proses bimbingan dan penyelesaian Laporan Tugas Akhir.
6. Rizki Amelia Br.Sitepu, Dewi Hasna Purnama, Annisa Dwi Deswita, Nurul Amelia, M. Apri Lesmana, Hafshah Nasywa Rosyadi, Safira Maslihani dan Diva Sinne Arta Mevia, selaku teman-teman yang selalu ada dalam suka dan

duka dan menjadi penyemangat dalam setiap langkah perjalanan.

7. Treasure, Seventeen, film anime, serial drama korea dan cina. Terima kasih telah menemani hari-hari yang berat dan menjadi salah satu alasan untuk tetap bertahan.
8. Teman-teman DIII Analisis Kimia'22 yang tidak bisa saya sebutkan satu persatu. Terima kasih telah bersama selama 3 tahun kuliah di Universitas Islam Indonesia.
9. Almamater tercinta, "Universitas Islam Indonesia", yang telah menjadi tempat belajar dan berkembang.

Semoga karya ini dapat menjadi langkah kecil yang bermakna dan berharga dalam perjalanan panjang untuk mengembangkan pengetahuan dan menebar kebaikan.

KATA PENGANTAR



Assalamualaikum Wr.Wb

Puji syukur kehadiran Allah SWT Tuhan Yang Maha Esa, yang telah memberikan rahmat, karunia dan hidayahnya, sehingga penulis dapat menyelesaikan Proposal Tugas Akhir dengan baik tanpa kurang suatu apapun. Shalawat dan salam tak lupa kita sanjungkan kepada Nabi besar, Muhammad SAW yang kita nanti-natikan syafaatnya kelak di yaumul qiyamah.

Alhamdulillah berkat rahmat dan ridha Allah SWT. Penulis dapat menyelesaikan Proposal Tugas Akhir yang berjudul “Validasi Metode Deteksi Senyawa *3-Monochloropropane-1,2 Diol (3-MCPD)* Menggunakan Sensor *Screen Printed Electrode* Termodifikasi *Ag/TiO₂*” .

Selama penyusunan laporan dan penyelesaian Tugas Akhir ini, penulis banyak mendapatkan berbagai bantuan dan pengetahuan dari berbagai pihak. Penulis ingin mengucapkan banyak-banyak terima kasih kepada semua pihak yang telah ikut mendukung dan berperan dalam proses penyusunan laporan ini, antara lain:

1. Prof. Fathul Wahid, S.T., M.Sc., Ph.D., selaku Rektor Universitas Islam Indonesia.
2. Prof.Riyanto,S.Pd.,M.Si.,Ph.D., selaku Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia.
3. Kuntari, S.Si.,M.Sc., selaku Ketua Program Studi DIII Analisis Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia.
4. Ganjar Fadillah, S.Si.,M.Si.,Ph.D., selaku dosen pembimbing PKL dan Tugas Akhir yang telah membimbing dan memberi dukungan hingga laporan ini dapat terselesaikan.
5. Thorikul Huda, S.Si., M. Sc., dan Kuntari, S.Si.,M.Sc., selaku dosen

penguji yang telah memberikan saran dan perbaikannya selama penyelesaian Laporan Tugas Akhir.

6. Orang tua, nenek, kakek dan adik-adik yang selalu memberikan dukungan, doa, serta motivasi kepada penulis dalam menyelesaikan Laporan Tugas Akhir.
7. Teman-teman DIII Analisis Kimia'22 yang telah berjuang bersama, saling memberikan semangat dan dukungan.
8. Semua pihak yang telah berkontribusi dengan memberikan dukunga dalam bentuk apapun selamam proses penyusunan Laporan Tugas Akhir.

Penulis menyadari bahwa laporan ini sangat jauh dari kata sempurna, oleh karenanya penulis mengharapkan adanya saran dan kritik dari pembaca semua, demi meyempurnakan laporan ini. Penulis juga memohon maaf yang sebesar-sebesarnya apabila penyusunan laporan ini terdapat banyak kesalahan dan kekurangan. Semoga laporan ini dapat bermanfaat untuk semuanya.

Wassalamu 'alaikum Wr.Wb.

Yogyakarta, 21 Juli 2025

Penyusun,

Putri Fahria Lesmana

DAFTAR ISI

LAPORAN TUGAS AKHIR	i
HALAMAN PENGESAHAN	iii
PERNYATAAN	v
MOTTO	vi
HALAMAN PERSEMBAHAN	vii
KATA PENGANTAR	ix
DAFTAR ISI	xi
DAFTAR GAMBAR	xiii
DAFTAR TABEL	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xv
BAB I LATAR BELAKANG	1
1.1 Rumusan Masalah	3
1.2 Tujuan	3
1.3 Manfaat	3
BAB II DASAR TEORI	4
2.1 Minyak kelapa sawit	4
2.2 Senyawa <i>3-Monochloropropane-1,2-Diol</i> (3-MCPD)	5
2.3 Metode penentuan 3-MCPD	5
2.4 Metode Voltammetri	6
2.5 Validasi metode	8
2.5.1 Linearitas	9
2.5.2 <i>Limit of detection</i> (LOD) dan <i>Limit of quantitation</i> (LOQ)	9
2.5.3 Presisi	10
2.5.4 Akurasi	10
2.5.5 Estimasi ketidakpastian pengukuran	12
BAB III METODOLOGI	13
3.1 Alat	13
3.2 Bahan	13
3.3 Prosedur Kerja	13
3.3.1 Pembuatan larutan NaOH 100 mM	13

3.3.2	Pembuatan larutan HCl 0,2 M	13
3.3.3	Pembuatan larutan KCl 0,2 M	13
3.3.4	Pembuatan larutan buffer KCl-HCl	13
3.3.5	Persiapan elektroda termodifikasi Ag/TiO ₂ -SPE	14
3.3.6	Pengujian elektroda dengan 3-MCPD.....	14
3.3.7	Optimasi pH.....	14
3.3.8	Pembuatan dan pengukuran larutan standar 3-MCPD.....	14
3.3.9	Presisi.....	14
3.3.10	Pembuatan dan pengukuran spike.....	15
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....		16
4.1	Respon elektroda.....	16
4.1.1	Pengujian <i>Screen printed electrode</i> (SPE) tanpa modifikasi dan termodifikasi Ag/TiO ₂	16
4.2	Optimasi.....	17
4.2.1	Pengaruh elektrolit	17
4.2.2	Pengaruh pH	19
4.3	Validasi	21
4.3.1	Linearitas.....	21
4.3.2	<i>Limit of detection</i> (LOD) dan <i>Limit of quantitation</i> (LOQ).....	22
4.3.3	Presisi (<i>Repeatability</i>).....	22
4.3.4	Akurasi.....	24
4.3.5	Estimasi ketidakpastian pengukuran.....	25
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN		28
5.1	Kesimpulan	28
5.2	Saran	28
DAFTAR PUSTAKA.....		29
LAMPIRAN		34

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Minyak kelapa sawit.....	4
Gambar 2.2 Pembentukan senyawa 3-MCPD	5
Gambar 2.3 Voltammogram senyawa 3-MCPD	7
Gambar 2.4 <i>Screen printed electrode</i> (SPE)	8
Gambar 4.1 Grafik pengaruh modifikasi.....	16
Gambar 4.2 Grafik pengaruh elektrolit	18
Gambar 4.3 (a) Grafik variasi pH (b) Pengaruh pH.....	20
Gambar 4.4 Reaksi oksidasi 3-MCPD.....	20
Gambar 4.5 Kurva linearitas.....	21
Gambar 4.6 Voltammogram DPV sampel	24
Gambar 4. 7 Voltammogram DPV akurasi	25
Gambar 4.8 Diagram tulang ikan	26
Gambar 4.9 Grafik presentase ketidakpastian pengukuran	27

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Komposisi minyak sawit	5
Tabel 2.2 Tabel rentang kesalahan	11
Tabel 4.1 Penentuan LOD dan LOQ	22
Tabel 4.2 Penentuan nilai presisi.....	23
Tabel 4.3 Penentuan akurasi.....	24
Tabel 4.4 Penentuan estimasi ketidakpastian pengukuran	26

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Pembuatan larutan.....	34
Lampiran 2. Perhitungan validasi.....	38

**VALIDASI METODE DETEKSI SENYAWA
3-MONOCHOLROPANE-1,2 DIOL (3-MCPD) MENGGUNAKAN
SENSOR SCREEN PRINTED ELECTRODE TERMODIFIKASI Ag/TiO₂**

Putri Fahria Lesmana

Program Diploma III Analisis Kimia FMIPA Universitas Islam Indonesia

Jl. Kaliurang Km 14,5 Yogyakarta
Email: 22231038@students.uii.ac.id

INTISARI

Telah dilakukan validasi metode deteksi senyawa 3-MCPD dengan menggunakan sensor *screen printed electrode* (SPE) termodifikasi Ag/TiO₂ pada sampel minyak goreng. Minyak goreng ialah salah satu bahan makanan yang banyak dikonsumsi dan diproduksi yang tinggi mengandung 3-MCPD. Penelitian 3-MCPD dilakukan dengan teknik *Differential Pulse Voltammetry* (DPV) pada rentang potensial -0,49 V hingga +1,49 V pada kondisi optimum. Penelitian ini dilakukan dengan elektroda SPE yang termodifikasi Ag/TiO₂ sebagai elektroda kerja, Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding dan karbon sebagai elektroda pembantu. Validasi dilakukan untuk memastikan metode yang digunakan memenuhi parameter linearitas, *Limit of Detection* (LOD) dan *Limit of Quantitation* (LOQ), presisi, akurasi, dan estimasi ketidakpastian pengukuran. Metode yang digunakan adalah ekstraksi dan potensiometri. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode memiliki persamaan regresi yaitu $y = 67,159x - 0,2985$ dengan koefisien determinasi (R^2) 0,9998 yang telah memenuhi syarat linearitas. Nilai *Limit of Detection* (LOD) dan *Limit of Quantitation* (LOQ) masing-masing sebesar 1,4629 μM dan 4,8764 μM . Uji presisi diperoleh %RSD sebesar 1,69% dengan kadar sampel 2,4468 mg/kg, dan nilai akurasi diperoleh % *recovery* sebesar 101,25%. Estimasi ketidakpastian pengukuran diperoleh sebesar $11,0678 \mu\text{M} \pm 0,6865 \mu\text{M}$ dengan persentase ketidakpastian diperluas (%EKP) sebesar 6,25%.

Kata kunci: 3-MCPD, *Screen Printed Electrode*, Minyak Goreng, Potensiometri, DPV

BAB I

LATAR BELAKANG

Minyak goreng kelapa sawit merupakan salah satu jenis minyak nabati yang paling banyak digunakan secara global, khususnya di negara-negara Asia. Salah satu produsen dan eksportir minyak sawit terbesar adalah Indonesia. Pada tahun 2017, produksi minyak sawit di Indonesia sekitar 37,96 juta ton dan pada tahun 2020 meningkat antara 27% – 48,30 juta ton dengan total ekspor minyak sawit sebesar 27,32 juta ton (Banurea *et al.*, 2023). Namun, proses pemurnian minyak sawit pada suhu tinggi menghasilkan senyawa kontaminan 3-Monochloropropane-1,2 Diol (3-MCPD) selama tahap deodorisasi dalam proses pemurnian yang telah teridentifikasi sebagai zat yang berpotensi bersifat karsinogenik dan genotoksik bagi manusia (Sulin *et al.*, 2020).

Senyawa 3-MCPD pada minyak sawit dominan dikonsumsi oleh masyarakat. Mengonsumsi minyak goreng yang mengandung 3-MCPD secara tidak langsung meningkatkan potensi paparan 3-MCPD dalam tubuh. Penelitian sebelumnya, dilaporkan bahwa 3-MCPD memiliki dampak jangka panjang dalam tubuh seperti menurunkan dan mengganggu keseimbangan hormon dalam tubuh dan dapat bersifat karsinogenik jika melebihi jumlah tertentu (Martin *et al.*, 2021). Menurut UE (Uni Eropa) batas aman 3-MCPD dalam minyak sawit sebesar 2,5 mg/kg (Pers, 2020). Senyawa 3-MCPD merupakan kontaminan berbahaya yang memiliki sifat karsinogenik dan genotoksik, sehingga diperlukan analisis yang cepat dan memiliki sensitivitas tinggi untuk memastikan keamanan pangan (Kim *et al.*, 2015).

Metode deteksi 3-MCPD dapat menggunakan metode konvensional seperti *Gas Chromatography Mass Spectrometry* (GC-MS). Namun, analisis dengan GC-MS meskipun akurat, tetapi memiliki beberapa keterbatasan seperti analisis yang lama, biaya yang relatif tinggi dan preparasi yang kompleks (Ramli & Ahayalimudin, 2023). Oleh karena itu, pengembangan metode analisis lain sebagai alternatif perlu dipelajari dan dilakukan, seperti metode yang digunakan dalam penelitian ini adalah voltametri. Voltametri memiliki banyak keunggulan karena mampu mendeteksi senyawa pada konsentrasi rendah (Sari &

Setiarso, 2020). Namun, metode voltametri juga memiliki kelemahan dari sampel kompleks seperti minyak goreng yaitu dapat mempengaruhi hasil karena terdapat senyawa lain dalam minyak seperti asam lemak bebas atau senyawa polar atau non polar lainnya yang dapat menyebabkan sinyal tidak stabil atau terjadi *overlapping* (tumpang tindih) sinyal antara puncak voltametri, sehingga sulit untuk melakukan indentifikasi secara kualitatif atau kuantitatif secara tepat tanpa adanya modifikasi elektroda (Harsini *et al.*, 2024).

Beberapa studi telah berhasil dalam mengembangkan deteksi senyawa 3-MCPD dengan teknik voltametri. Dalam pengembangannya, pemilihan bahan untuk dijadikan sebagai elektroda kerja mempunyai peranan penting. Sebagai contoh, dalam penelitian yang telah dilakukan oleh (Martin *et al.*, 2021), mengembangkan bahan elektroda berbasis emas (Au) yang dimodifikasi dengan menggunakan nanopartikel perak berlapis sistein (Cys-AgNPs). Hasil penelitian tersebut masih memiliki kelemahan yaitu disebutkan bahwa sensor elektrokimia cenderung memiliki sensitivitas dan selektivitas yang terbatas jika elektroda tidak dimodifikasi dengan bahan yang tepat dan penggunaan larutan NaOH dengan konsentrasi tinggi hingga 4 M sebagai elektrolit dapat meningkatkan limbah laboratorium. Sehingga dalam penelitian ini dikembangkan bahan elektroda lain yang berbasis SPE (*Screen Printed Electrode*) termodifikasi dengan Ag/TiO₂. Senyawa Ag/TiO₂ dipilih karena kombinasi antara Ag (perak) yang memiliki konduktivitas tinggi dan TiO₂ (Titanium dioksida) yang dikenal memiliki sifat fotokatalitik dan kestabilan kimia yang tinggi (Istiqamah *et al.*, 2019). Sensor SPE (*Screen Printed Electrode*) termodifikasi dengan Ag/TiO₂ dalam penelitian ini hanya memerlukan NaOH 100 mM yang dapat mengurangi limbah laboratorium. Kombinasi bahan ini diharapkan dapat meningkatkan performa elektroda serta meminimalkan penggunaan bahan kimia sebagai sensor.

Agar metode ini dapat digunakan secara luas dalam pemantauan keamanan pangan ataupun pengujian lainnya, diperlukan proses validasi yang mencakup uji linearitas, sensitivitas (LOD dan LOQ), presisi, akurasi dan ketidakpastian pengukuran, sebagaimana disyaratkan dalam pedoman validasi metode analisis kimia (Harmita, 2004).

1.1 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah dipaparkan, terdapat masalah untuk dilakukan penelitian, yaitu:

1. Berapa kadar 3-MCPD yang terkandung dalam minyak goreng kelapa sawit dengan menggunakan Sensor SPE termodifikasi Ag/TiO₂?
2. Bagaimana hasil validasi metode dengan parameter linearitas, LOD dan LOQ, presisi, akurasi dan estimasi ketidakpastian pengukuran dalam deteksi senyawa 3-MCPD dengan menggunakan Sensor SPE termodifikasi Ag/TiO₂?

1.2 Tujuan

1. Mengetahui kadar 3-MCPD yang terkandung dalam minyak goreng kelapa sawit dengan menggunakan Sensor SPE termodifikasi Ag/TiO₂
2. Mengetahui hasil validasi metode dengan parameter linearitas, LOD dan LOQ, presisi, akurasi dan estimasi ketidakpastian pengukuran dalam deteksi senyawa 3-MCPD menggunakan sensor SPE termodifikasi Ag/TiO₂

1.3 Manfaat

1. Membantu pengembangan metode analisis sebagai metode alternatif yang lebih cepat dan sederhana
2. Membuktikan validitas dari metode SPE dalam menentukan 3-MCPD
3. Memberikan informasi kepada masyarakat dalam meningkatkan kesadaran betapa pentingnya menjaga kesehatan

BAB II DASAR TEORI

2.1 Minyak kelapa sawit

Minyak kelapa sawit atau minyak nabati, juga dikenal dengan *Crude Palm Oil* (CPO) dalam bentuk mentah, merupakan minyak yang paling banyak dibutuhkan dan dikonsumsi oleh masyarakat. Terutama dalam proses penggorengan, banyak sekali menggunakan minyak kelapa sawit karena hasil yang di dapat membuat makanan terasa enak dan warna yang bagus.



Gambar 2.1 Minyak kelapa sawit (BPDP, 2018)

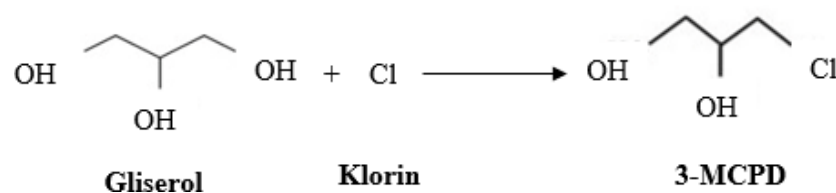
Minyak kelapa sawit berasal dari ekstraksi mesokarp buah kelapa sawit. Minyak kelapa sawit mentah dari hasil proses ekstraksi tersebut masih mengandung asam lemak bebas, pospat, pigmen, bau, air dan lain-lain. Maka dilakukan proses ekstraksi yang dilanjutkan dengan proses pemutihan (*bleaching*) dan deodorisasi agar minyak tersebut menjadi jernih, bening dan tidak berbau (Yustinah & Rahayu, 2014). Proses deodorisasi merupakan proses untuk memisahkan antara aroma dan bau dari minyak. Prinsip proses deodorisasi ialah distilasi dengan pengelupasan *stripping agent* dalam keadaan suhu tinggi (> 200 °C) dan tekanan rendah (vakum) (Mahmud, 2019). Minyak sawit memiliki beberapa komposisi diantaranya sebagai berikut ini:

Tabel 2.1 Komposisi minyak sawit (Gunstone, 1996)

Komponen	Komposisi (%)
Trigliserida	95,62
Asam lemak bebas	4
Air	0,2
Phospatida	0,07
Karoten	0,03
Aldehid	0,07

2.2 Senyawa 3-Monochloropropane-1,2-Diol (3-MCPD)

Senyawa 3-MCPD ialah senyawa organik dalam bentuk ester yang merupakan kontaminan. Senyawa 3-MCPD paling banyak ditemukan pada nabati olahan atau produk-produk yang mengandung atau menggunakan minyak/lemak yang sudah diproses serta pada makanan hasil proses suhu tinggi, seperti minyak goreng kelapa sawit, minyak kedelai, minyak kelapa, kecap, margarin, saus tiram. Hal ini, telah diidentifikasi sebagai kotaminan dalam berbagai produk bahan makanan sejak 2004 (Efsa, 2016). Senyawa 3-MCPD bersifat karsinogenik dan memiliki efek buruk pada organ tubuh manusia seperti ginjal. Selain itu, dapat merusak fungsi kekebalan tubuh, sistem saraf pusat, dan organogenesis testis (Becalski *et al.*, 2015). Senyawa 3-MCPD terbentuk saat proses pemanasan tinggi (>225°C) dalam pengolahan minyak sawit untuk menghilangkan asam lemak bebas (ALB). Menurut UE (Uni Eropa) batas aman 3-MCPD dalam minyak sawit sebesar 2,5 mg/kg (Pers, 2020).



Gambar 2.2 Pembentukan 3-Monochloropropane-1,2-Diol

2.3 Metode penentuan 3-MCPD

Senyawa 3-MCPD merupakan kontaminan pangan yang terbentuk selama proses pemurnian suhu tinggi. Senyawa ini bersifat karsinogenik pada hewan uji

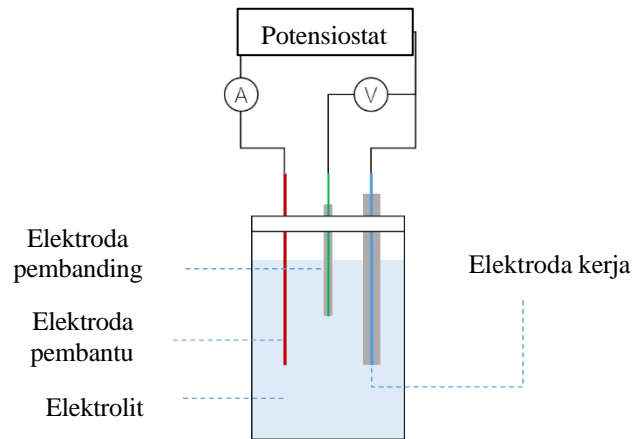
dan dikategorikan sebagai *possible human carcinogen* oleh IARC, sehingga pengendalian kadar 3-MCPD dalam pangan menjadi perhatian global (Lioe *et al.*, 2015).

Berbagai macam metode analisis telah dikembangkan untuk penentuan 3-MCPD, yang paling umum digunakan adalah metode *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GC-MS). Metode ini memiliki sensitivitas tinggi serta mampu mengidentifikasi 3-MCPD dalam berbagai matriks pangan, namun metode ini memiliki kelemahan yaitu biaya instrumen yang tinggi, waktu analisis yang lebih lama, dan preprasi sampel yang kompleks termasuk derivatisasi (Adelina, 2016). Oleh karena itu, diperlukan metode yang sederhana dengan analisis yang cepat tanpa tahapan derivatisasi. Dalam penelitian ini digunakan metode voltammetri teknik *Differential Pulse Voltammetry* (DPV) dengan sensor *Screen Printed Electrode* (SPE) yang dimodifikasi Ag/TiO₂. Teknik DPV memiliki prinsip pengukuran dengan memberikan pulsa potensial pendek yang diukur dengan diferensial untuk membedakan sinyal yang diinginkan dari gangguan, sehingga rasio sinyal terhadap noise meningkat dan dapat menghasilkan sensitivitas tinggi serta batas deteksi yang rendah (Han *et al.*, 2021).

Dengan demikian, metode voltammetri menggunakan SPE yang dimodifikasi Ag/TiO₂ dapat menjadi alternatif untuk deteksi senyawa 3-MCPD, terutama untuk deteksi cepat pada penggunaan di lapangan.

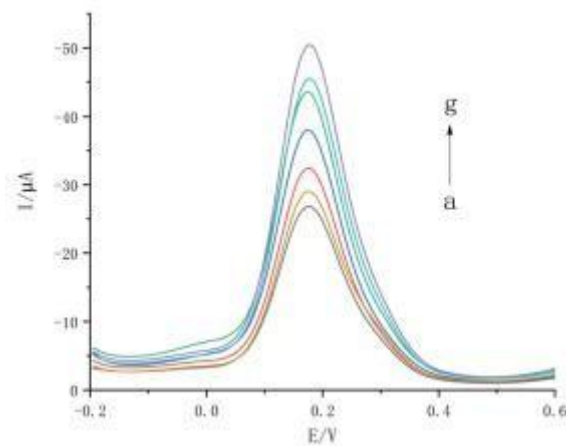
2.4 Metode Voltammetri

Metode voltammetri merupakan salah satu teknik analisis elektrokimia yang metode analisis tersebut berdasarkan pengukuran arus listrik yang dihasilkan dari reaksi reduksi-oksidasi suatu zat ketika potensial listriknya diubah (Putri & Setiarso, 2020).



Gambar 2.3 Skema alat voltametri

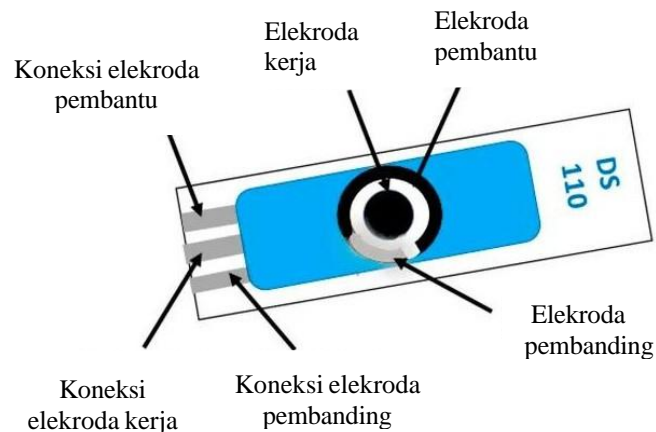
Salah satu teknik voltametri yang digunakan yaitu *Differential Pulse Voltammetry* (DPV). Teknik DPV merupakan metode voltametri yang memiliki sensitivitas tinggi dalam analisis elektrokimia. Teknik ini memungkinkan puncak arus yang dihasilkan lebih tajam dan spesifik terhadap keberadaan analit dalam sampel (Irdhawati *et al.*, 2021).



Gambar 2.4 Voltammogram DPV 3-Monochloropropane-1,2 Diol (Han *et al.*, 2021)

Metode voltametri dengan teknik DPV pada pengembangan sensor *Screen Printed Electrode* (SPE), merupakan elektroda yang didesain agar mudah digunakan, dengan menggabungkan ketiga jenis elektroda yaitu elektroda kerja, elektroda pembanding dan elektroda pembantu di dalam satu melalui proses *screen printing*. Proses ini melibatkan pencetakan tinta konduktif seperti karbon,

perak atau emas pada substrat isolator (seperti keramik) melalui sebuah *screen*.



Gambar 2.5 *Screen Printed Electrode* (SPE) (Mincu *et al.*, 2020)

Screen Printed Electrode (SPE) memiliki beberapa keunggulan diantaranya, waktu analisis yang cepat, mudah digunakan dan dibawa, biaya rendah, dan cocok untuk preparasi elektroda termodifikasi yang melibatkan material lain seperti polimer konduktif dan nanopartikel (Rohaeti *et al.*, 2018). Prinsip dasar *Screen Printed Electrode* (SPE) adalah transfer elektron antara analit dan permukaan elektroda karbon. Interaksi ini memicu reaksi redoks yang menghasilkan sinyal arus listrik (Fajriyah *et al.*, 2022). Modifikasi SPE menggunakan Ag/TiO₂ dapat meningkatkan sensitivitas dan meningkatkan luas permukaan elektroda. Senyawa Ag dikenal memiliki sifat konduktivitas tinggi serta aktivitas permukaan yang besar, sedangkan TiO₂ memiliki stabilitas dan fotokatalitik yang berperan dalam peningkatan sinyal voltametri (Istiqamah *et al.*, 2019). Melalui modifikasi ini, voltametri dengan teknik DPV dapat mendeteksi 3-MCPD dengan cepat, sensitif dan batas deteksi yang rendah.

2.5 Validasi metode

Validasi merupakan proses pembuktian yang dilakukan melalui hasil data pemeriksaan untuk memastikan bahwa suatu metode telah memenuhi tujuan pengujiannya (Riyanto, 2014). Validasi metode analisis merupakan suatu tindakan penilaian terhadap parameter tertentu melalui percobaan di laboratorium, untuk memastikan bahwa parameter tersebut telah memenuhi kriteria yang ditetapkan

untuk penggunaannya (Harmita, 2004). Secara umum, validasi metode melibatkan beberapa aspek yang berkaitan dengan alat dan metode. Proses validasi ini dilakukan beberapa tahap pengujian, antara lain uji linearitas, *limit of detection* (LOD), *limit of quantitation* (LOQ), akurasi dan presisi (Ratnawati *et al.*, 2019).

2.5.1 Linearitas

Linearitas merupakan kemampuan metode analisis memberikan respon proporsional terhadap konsentrasi analit dalam sampel. Linearitas biasanya dinyatakan dalam istilah variansi sekitar arah garis regresi yang dihitung berdasarkan persamaan matematik data yang diperoleh dari hasil uji analit dalam sampel dengan berbagai konsentrasi analit. Sebagai parameter adanya hubungan linear digunakan koefisien korelasi r pada analisis regresi linear $y = a + bx$. Hubungan linear yang $r = +1$ atau -1 bergantung pada arah garis. Nilai a menunjukkan kepekaan analisis terutama instrumen yang digunakan (Riyanto, 2015).

Uji linearitas bertujuan untuk mengetahui apakah dua variabel atau lebih yang diuji mempunyai hubungan yang linear atau tidak secara signifikan. Uji ini digunakan sebagai syarat dalam analisis korelasi atau regresi linear (Lestari *et al.*, 2023). Linearitas yang memenuhi kriteria yang baik ditandai dengan nilai determinasi sebesar $> 0,995$ atau mendekati 1 (Harmita, 2004).

2.5.2 *Limit of detection (LOD)* dan *Limit of quantitation (LOQ)*

Limit of detection (LOD) dan *Limit of quantitation (LOQ)* merupakan parameter penting yang menunjukkan sensitivitas suatu metode. Limit deteksi atau *Limit of detection (LOD)* didefinisikan sebagai konsentrasi terkecil dari suatu analit yang masih dapat dideteksi tetapi belum dapat dikuantifikasi secara tepat, sedangkan Limit kuantitasi atau *Limit of quantitation (LOQ)* adalah batas terkecil konsentrasi analit yang masih dapat dikuantifikasi dengan presisi dan akurasi yang memadai (Ngibad, 2019).

Limit deteksi dibagi dalam dua jenis, yaitu limit deteksi instrumen dan limit deteksi metode. Limit deteksi instrumen adalah konsentrasi analit paling rendah yang masih dapat terdeteksi oleh alat, sedangkan limit deteksi metode adalah kadar analit terendah yang masih ditentukan menggunakan suatu metode

dengan penerapan prosedur secara lengkap. Penentuan limit deteksi dan limit kuantitasi ini dapat ditentukan dengan menggunakan rumus sebagai berikut (Riyanto, 2014):

Batas deteksi (LOD)

$$\text{LOD} = \frac{3 \times \frac{S_y}{\bar{x}}}{\text{slope}} \dots\dots\dots(1)$$

Batas kuantitasi (LOQ)

$$\text{LOQ} = \frac{10 \times \frac{S_y}{\bar{x}}}{\text{slope}} \dots\dots\dots(2)$$

2.5.3 Presisi

Presisi merupakan salah satu parameter penting dalam validasi metode analisis kimia, yang digunakan untuk menilai seberapa dekat hasil pengukuran yang dilakukan secara berulang terhadap suatu sampel di bawah kondisi yang sama. Presisi sering diukur melalui uji keterulangan (*repeatability*) dan reproduibilitas (*reproducibility*), serta biasanya dinyatakan dalam bentuk simpangan baku relatif (%RSD) (Wardani, 2012).

Presisi dinyatakan memenuhi jika presentase RSD (%RSD) berada dalam batas keberterimaan yaitu $\%RSD \leq 2\%$ (Sulistyani *et al.*, 2021). Besarnya RSD menyatakan tingkat ketelitian analisis, semakin kecil %RSD yang diperoleh maka semakin tinggi tingkat ketelitiannya. Presisi %RSD dihitung dengan rumus sebagai berikut:

$$\%RSD = \frac{SD}{\bar{x}} \times 10 \dots\dots\dots(3)$$

Keterangan:

SD = Standar Deviasi

X = Kadar rata-rata

2.5.4 Akurasi

Akurasi merupakan derajat ketepatan antara nilai yang diukur dengan nilai sebenarnya yang diterima. Akurasi merupakan kemampuan metode analisis untuk memperoleh nilai benar setelah dilakukan secara berulang. Nilai replika analisis semakin dekat dengan sampel yang sebenarnya maka semakin akurat metode

tersebut (Riyanto, 2015). Akurasi melibatkan pengukuran analit yang ditambahkan dapat ditemukan kembali dalam suatu pengukuran, biasanya dilakukan dengan melakukan *spiking* pada sampel analisis. Terdapat tiga cara yang dapat dilakukan untuk uji akurasi yaitu; menggunakan SRM (*Standard Reference Material*), metode penambahan standar (*Standard Addition Method*), dan *spiking* plasebo.

Penentuan akurasi dilakukan dengan menentukan persentase perolehan kembali (*%Recovery*) yang dilakukan dengan cara menambahkan analit yang mempunyai matrik dan kelarutan yang mendekati sampel kedalam sampel analisis. Penentuan akurasi dapat dihitung dengan rumus sebagai berikut:

$$\% \text{Recovery} = \frac{(C \text{ spike} - C \text{ sampel})}{C \text{ target}} \times 100 \dots \dots \dots (4)$$

Keterangan:

C Spike = Kadar standar terhitung sampel

C Sampel = Konsentrasi sampel

C Target = Kadar standar yang diberikan

Menurut (AOAC, 2013) rentang kesalahan yang diijinkan ada setiap konsentrasi analit pada matriks dapat dilihat pada tabel 2.2 berikut:

Tabel 2.2 Tabel Rentang Kesalahan

Konsentrasi Analit dalam sampel	Batasan (%)
100%	98-102
10%	98-102
1%	97-103
0,1%	95-108
100 ppm	90-107
10 ppm	80-110
1 ppm	80-110
100 ppb	80-110
10 ppb	60-115
1 ppb	40-120

2.5.5 Estimasi ketidakpastian pengukuran

Estimasi ketidakpastian pengukuran merupakan proses untuk menentukan besarnya ketidakpastian dalam hasil pengujian, yang idealnya dengan menerapkan metode statistik yang sesuai. Ketidakpastian pengukuran umumnya mencakup berbagai komponen. Perhitungannya dilakukan dengan memperkirakan potensi kesalahan yang muncul pada berbagai tahap analisis, seperti proses pra-analitis, homogenisasi, berat, pipetting, injeksi, ekstraksi, derivatisasi, pemulihan, kurva kalibrasi (Riyanto, 2015). Menurut (Tina *et al.*, 2020) ketidakpastian dapat berasal dari berbagai sumber, seperti instrumen, operator, lingkungan laboratorium, dan bahan kimia yang digunakan. Oleh karena itu, pendekatan sistematis terhadap identifikasi dan perhitungan ketidakpastian menjadi sangat penting untuk menjamin kualitas hasil analisis.

Penggunaan estimasi ketidakpastian juga diatur oleh standar internasional seperti ISO/IEC 17025, yang menekankan bahwa setiap hasil pengujian di laporkan harus mencantumkan nilai ketidakpastian jika relevan dengan penerapan hasil (Elishian *et al.*, 2012). Perhitungan estimasi ketidakpastian pengukuran dilakukan dengan tujuan untuk memastikan bahwa data pengukuran kadar akurat, serta metode yang digunakan memberikan hasil yang valid (Riyanto, 2015).

Estimasi ketidakpastian dapat ditentukan dengan diagram tulang ikan dan dapat ditentukan dengan rumus sebagai berikut:

$$\frac{U_c}{C} = \sqrt{\left(\frac{\mu_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{\mu_b}{b}\right)^2 + \dots} \dots\dots\dots(5)$$

$$U = U_c \times k$$

Nilai ketidakpastian gabungan perlu dikalikan dengan konsentrasi sehingga memiliki satuan yang sama. Nilai ketidakpastian pengukuran dilaporkan dalam nilai ketidakpastian diperluas. Ketidakpastian diperluas diperoleh dari perkalian nilai ketidakpastian gabungan dengan tingkat kepercayaan 95% ($k = 2$) (Riyanto, 2015).

BAB III METODOLOGI

3.1 Alat

Alat yang digunakan yaitu alat Voltammeter potensiostat eDAQ 466, *Screen-printed Electrode*, pipet ukur 1 mL, pipet ukur 10 mL, gelas beaker 500 mL, gelas beaker 250 mL, gelas beaker 100 mL, gelas ukur 50 mL, labu ukur 100 mL, corong gelas, spatula, kaca arloji, pipet tetes, neraca analitik, botol semprot, pH meter *Dynamico*, sonikator, corong pisah, batang pengaduk, statif, klem, pro-pipet, vortex dan botol kaca gelap.

3.2 Bahan

Bahan yang digunakan yaitu Ag/TiO₂, 3-MCPD 98%, sampel minyak goreng kelapa sawit, NaOH 100 mM, HCl 0,2 M, KCl 0,2 M, etanol, aseton, akuades, tisu, kertas saring.

3.3 Prosedur Kerja

3.3.1 Pembuatan larutan NaOH 100 mM

Sebanyak 0,4 gram NaOH ditimbang dan dilarutkan dengan ± 25 akuades kedalam *beaker glass* 100 mL hingga larut, kemudian dimasukkan kedalam labu ukur 50 mL dan ditera menggunakan akuades lalu homogenkan hingga tanda batas, kemudian disimpan dalam botol reagen.

3.3.2 Pembuatan larutan HCl 0,2 M

Sebanyak 0,28 mL HCl 37% (secara hati-hati) dipipet kedalam labu ukur 50 mL yang telah terisi akuades ± 25 mL, larutan ditera menggunakan akuades lalu digojog hingga homogen.

3.3.3 Pembuatan larutan KCl 0,2 M

Sebanyak 1,49 gram KCl ditimbang dan dilarutkan ke dalam labu ukur 50 mL, kemudian ditambahkan dengan akuades dan gojog serta homogenkan hingga tanda batas.

3.3.4 Pembuatan larutan buffer KCl-HCl

Sebanyak 25 mL KCl 0,2 M dan 6,5 mL HCl 0,2 M dipipet lalu masukkan ke dalam labu ukur 100 mL dan ditera sampai tanda batas.

3.3.5 Persiapan elektroda termodifikasi Ag/TiO₂-SPE

Bersihkan elektroda dengan membilas menggunakan etanol dan keringkan. Ditimbang sebanyak 1 mg Ag/TiO₂ lalu dilarutkan dalam 1 mL etanol, kemudian disonikasi selama 10 menit lalu diteteskan 10 µL ke dalam SPE. Setelah itu diamkan hingga kering (biasanya selama 2 hingga 3 jam).

3.3.6 Pengujian elektroda dengan 3-MCPD

Larutan induk 3-MCPD 10 µM dibuat dengan variasi pelarut NaOH 100 mM, akuades dan buffer KCl-HCl. Larutan uji diukur dengan Potensiostat metode Voltametri mulai dari potensial -0,49 V hingga +1,49 V dengan kecepatan pindai 100 mV/S.

3.3.7 Optimasi pH

Larutan 3-MCPD 10 µM dengan pelarut NaOH 100 mM dibuat dengan variasi pH 2, 4, 6, 8, 10 dan 12. Kemudian larutan 3-MCPD 10 µM dengan variasi konsentrasi pH diukur dengan SPE Termodifikasi dan SPE Non-Termodifikasi menggunakan Potensiostat.

3.3.8 Pembuatan dan pengukuran larutan standar 3-MCPD

Larutan 3-MCPD dibuat dengan konsentrasi 0 µM; 2 µM; 5 µM; 10µM; 20 µM; 40 µM; dan 100 µM kedalam labu ukur 10 mL. Kemudian ditambahkan larutan tersebut dengan pelarut NaOH 100 mM pH 10 dan diukur menggunakan Potensiostat eDAQ ER466 dengan potensial -0,49 V hingga +1,49 V dengan kecepatan pindai 100 mV/S.

3.3.9 Presisi

Sebanyak 5 gram sampel ditimbang lalu ditempatkan ke dalam tabung reaksi, kemudian ditambahkan aseton sebanyak 15 mL dan dilakukan homogenisasi selama 10 menit dengan vortex. Selanjutnya disaring dengan corong gelas, sisa residu dibilas lagi dengan aseton sebanyak 15 mL. Kemudian filtrat ditambahkan 10 mL akuades dan lapisan air dipisahkan dengan menggunakan corong pisah. Lalu sampel ditampung dengan gelas beaker, sisa aseton diuapkan dengan cara dipanaskan. Setelah itu, sampel dimasukkan ke dalam labu ukur 10 mL dan ditambahkan NaOH 100 mM pH 10. Lalu diukur dengan Potensiostat eDAQ ER466 dan dilakukan pengulangan sebanyak 5 kali.

3.3.10 Pembuatan dan pengukuran spike

Sebanyak 0,2 mL spike dengan konsentrasi 500 μM ditambahkan ke dalam labu ukur 10 mL yang sudah berisi sampel dan NaOH dengan konsentrasi 10 μM . Kemudian ditera dengan larutan NaOH 100 mM pH 10 dan gojog hingga homogen.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Respon elektroda

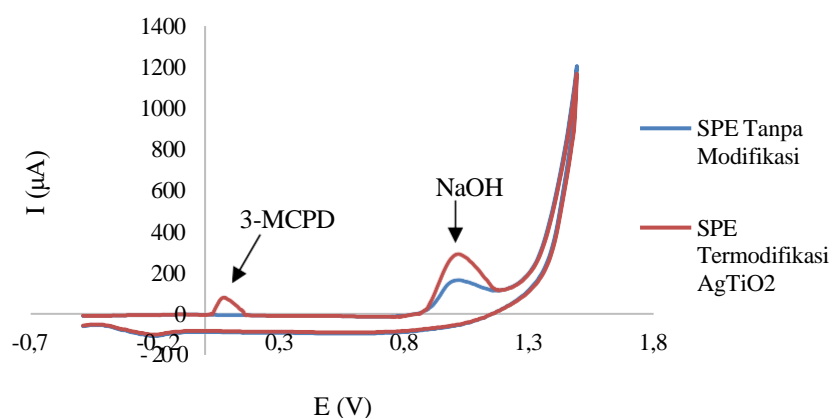
Working electrode atau elektroda kerja adalah elektroda utama dalam sistem elektrokimia yang berfungsi sebagai tempat terjadinya reaksi oksidasi atau reduksi dari analit yang sedang di uji. *Working electrode* (WE) dimodifikasi dengan Ag/TiO₂ bertujuan untuk mendapatkan hasil analisa yang lebih sensitif.

4.1.1 Pengujian *Screen printed electrode* (SPE) tanpa modifikasi dan termodifikasi Ag/TiO₂

Pengujian menggunakan *screen printed electrode* (SPE) baik dalam kondisi tanpa modifikasi maupun setelah dimodifikasi dengan Ag/TiO₂ menunjukkan gambaran jelas mengenai pengaruh modifikasi dari material terhadap respon elektroda dalam mendeteksi senyawa 3-MCPD. *Screen printed electrode* (SPE) tanpa modifikasi digunakan sebagai kontrol dasar untuk membandingkan antara elektroda yang termodifikasi Ag/TiO₂ dan tidak termodifikasi untuk mengetahui perbedaan hasil sensitivitasnya.

Pengujian dilakukan dengan meneteskan sebanyak 10 µL ke dalam SPE kemudian ditunggu hingga kering (kurang lebih 2 hingga 3 jam). Setelah itu diukur dengan Potensiostat metode Voltametri mulai dari potensial -0,49 V hingga +1,49 V dengan kecepatan pindai 100 mV/S. Pengukuran dimulai dengan SPE tanpa modifikasi, kemudian SPE dengan modifikasi Ag/TiO₂.

Hasil voltamogram yang diperoleh dapat dilihat pada gambar grafik berikut:



Gambar 4.1 Grafik pengaruh modifikasi

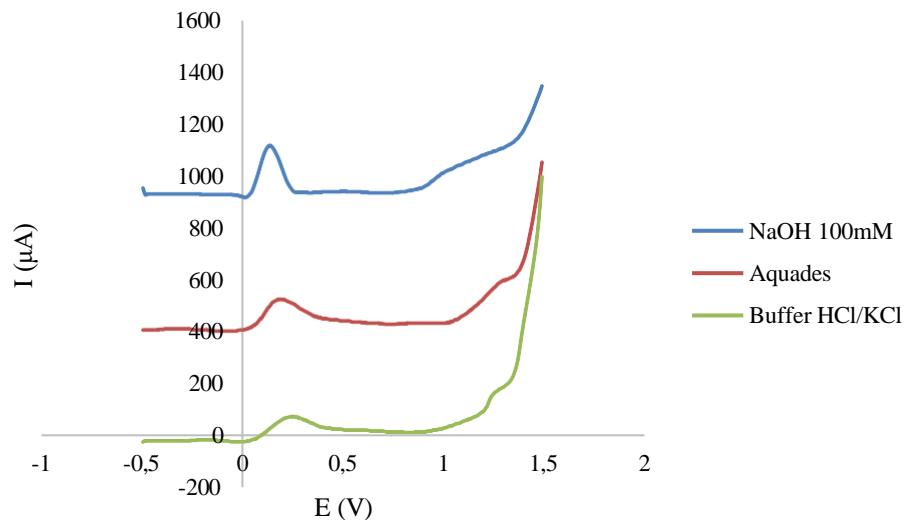
Dari Gambar 4.1 dapat dilihat perbedaan SPE termodifikasi Ag/TiO₂ menghasilkan puncak arus listrik (I) yang terlihat pada area deteksi 3-MCPD sekitar 0,2V, dibandingkan dengan SPE tanpa modifikasi menunjukkan voltamogram yang kurang sensitif karena puncak yang didapat lebih rendah dari yang termodifikasi Ag/TiO₂. Peningkatan respon arus ini menunjukkan kemampuan transfer elektron yang lebih efisien akibat keberadaan Ag/TiO₂ pada permukaan elektroda, sehingga memberikan sensitivitas yang lebih tinggi dalam mendeteksi senyawa 3-MCPD. Penggunaan NaOH sebagai elektrolit berperan menjaga kestabilan area ionik dan mendukung terjadinya proses elektrokimia yang optimal. Elektrolit NaOH terlihat pada puncak sekitar 0,8V baik SPE termodifikasi maupun tanpa modifikasi, hal ini memperlihatkan peningkatan arus yang signifikan, yang merupakan respon terhadap keberadaan NaOH. Namun, perbedaan utama terlihat pada respon awal terhadap 3-MCPD, yang mana modifikasi Ag/TiO₂ mampu memperjelas deteksi senyawa target. Dengan demikian, hasil pengujian tersebut memperkuat peran Ag/TiO₂ sebagai material modifikasi untuk sensor SPE dalam deteksi 3-MCPD secara cepat dan akurat.

4.2 Optimasi

Optimasi adalah proses yang dilakukan untuk memperoleh hasil terbaik dari suatu permasalahan dengan tujuan mencapai nilai maksimum atau minimum dari suatu parameter yang ditentukan (Sihotang, 2021). Optimasi dalam penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh elektrolit dan modifikasi *screen printed electrode* terhadap hasil deteksi senyawa 3-MCPD.

4.2.1 Pengaruh elektrolit

Elektrolit merupakan salah satu komponen penting dalam analisis elektrokimia. Pemilihan jenis elektrolit merupakan faktor penting dalam sistem elektrokimia karena secara langsung memengaruhi kestabilan reaksi, konduktivitas larutan dan sensitivitas larutan (Syukri, 1999). Pengujian elektrolit dilakukan dengan menggunakan larutan 3-MCPD 10 µM yang dilarutkan dengan variasi elektrolit yaitu, NaOH 100 mM, akuades, dan buffer HCl-KCl untuk mengetahui perbedaan sensitivitasnya. Hasil voltammogram yang diperoleh dapat dilihat pada gambar berikut :



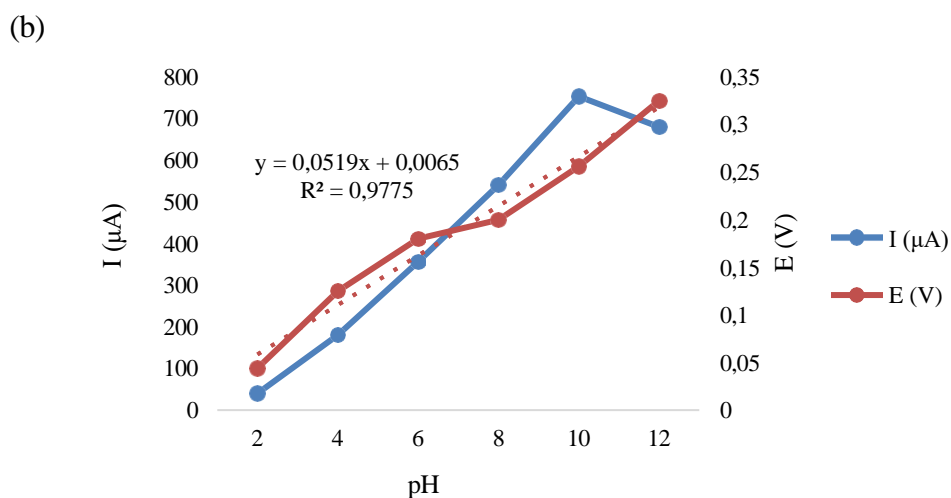
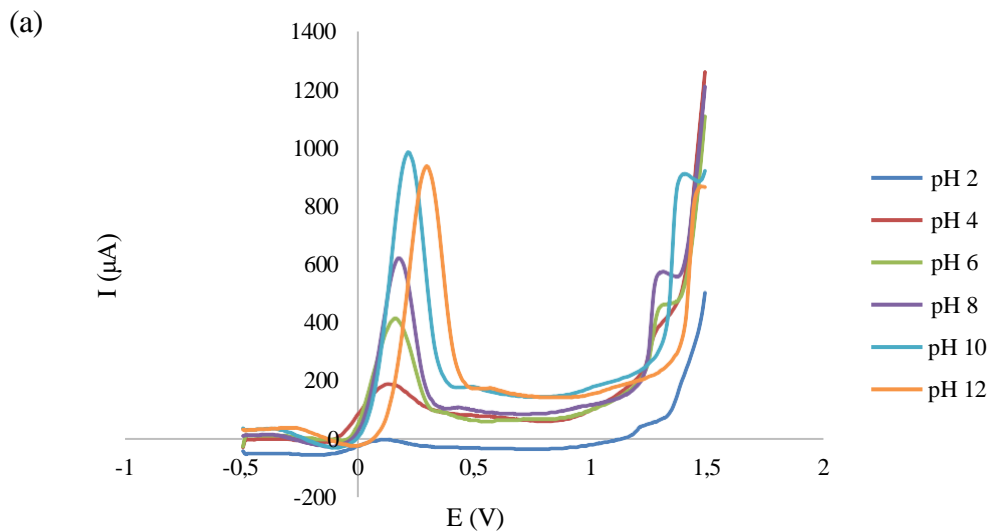
Gambar 4.2 Grafik pengaruh elektrolit

Hasil pengukuran menunjukkan bahwa jenis elektrolit sangat berpengaruh terhadap respon arus listrik (I). Dari hasil tersebut, dapat dilihat larutan dengan elektrolit NaOH 100mM menghasilkan puncak arus tertinggi dibandingkan dengan akuades dan buffer HCl-KCl. Hal ini menunjukkan bahwa keberadaan NaOH sebagai elektrolit dapat meningkatkan konduktivitas larutan, sehingga terjadi proses transfer elektron antara larutan 3-MCPD dan permukaan elektroda kerja. Respon arus yang tinggi pada NaOH terjadi karena peningkatan konsentrasi ion hidroksida (OH^-) yang dapat mempercepat reaksi oksidasi di permukaan elektroda, sehingga transfer elektron menjadi lebih efisien. Penggunaan NaOH sebagai elektrolit juga mampu menstabilkan proses elektrokimia dan memperbaiki konduktivitas larutan, yang berkontribusi pada peningkatan sinyal arus karena sifatnya yang merupakan basa kuat yang dapat menghantarkan muatan listrik (Hidayatullah & Triyana, 2018). Menurut (Putri & Setiarso, 2020) NaOH diketahui dapat meningkatkan konduktivitas larutan sehingga dapat membantu menjaga kestabilan pH selama proses pengukuran yang berpengaruh pada kestabilan dan kekuatan sinyal arus yang dihasilkan. Sedangkan, akuades terlihat masih dapat menghantarkan arus, konduktivitas larutan relatif rendah karena tidak ada ion pendukung yang cukup untuk meperlancar proses transfer muatan. Pada buffer HCl-KCl yang bersifat asam tampak memberikan sinyal arus

paling rendah meskipun bersifat elektrolit, hal ini kemungkinan disebabkan oleh kondisi pH yang mempengaruhi kestabilan permukaan elektroda yang digunakan. Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa pemilihan elektrolit dapat memengaruhi kinerja elektrokimia dalam suatu sistem.

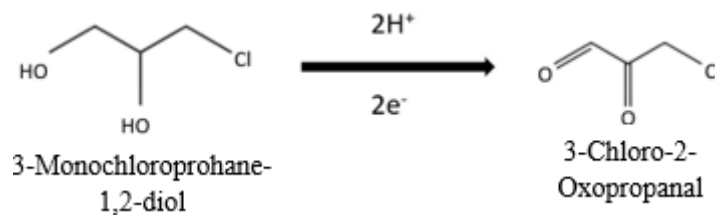
4.2.2 Pengaruh pH

pH merupakan ukuran tingkat keasamaan atau kebasaan suatu larutan. pH juga merupakan faktor penting dalam pengujian senyawa kimia karena dapat memengaruhi kestabilan dan reaktivitas analit. Pengujian larutan 3-MCPD 10 μM dilakukan dengan variasi pH yaitu, 2,4,6,8,10, dan 12 untuk mengetahui perbedaan hasil sensitivitasnya. Pengujian dilakukan menggunakan elektrolit NaOH 100mM. Hasil pengujian voltametri dengan variasi pH menggunakan elektrolit NaOH 100mM dapat dilihat pada gambar berikut:



Gambar 4.3 (a) Grafik variasi pH (b) Pengaruh pH

Berdasarkan hasil yang diperoleh pada Gambar 4.3 menunjukkan bahwa perubahan pH memberikan respon arus (I) dan potensial (E) dari analit yang dianalisis. Pada Gambar 4.3 (a) variasi pH terlihat bahwa arus puncak meningkat secara signifikan seiring bertambahnya pH dengan nilai arus tertinggi diperoleh pada pH 10. Kondisi ini mengindikasikan bahwa reaksi elektrokimia lebih efisien terjadi dalam suasana basa. Hal tersebut dapat dijelaskan melalui peran ion OH^- yang berasal dari NaOH, dimana keberadaan ion ini meningkatkan konduktivitas larutan serta menurunkan hambatan transfer elektron pada permukaan elektroda (Bard & Faulkner, 2001). Namun, pada pH 12 mengalami penurunan arus, menurut (Saputra & Setiarso, 2020) penurunan respon arus pada pH 12 ini akibat adanya kemungkinan gangguan pada stabilitas analit sehingga proses redoks menjadi kurang efisien. Kondisi pH yang optimal berkaitan dengan kestabilan antara analit dan elektroda dalam mentransfer elektron. Berdasarkan hasil tersebut, untuk tahap validasi metode dan pengukuran sampel digunakan pH 10 karena kondisi optimum memberikan respon arus atau sinyal tertinggi.



Gambar 4.4 Reaksi oksidasi 3-MCPD

Gambar 4.3 (b) pengaruh pH, menunjukkan hubungan linear yang cukup kuat antara kenaikan pH dengan arus puncak (I) dengan persamaan regresi $y = 0,0519x + 0,0065$ dan koefisien determinasi (R^2) = 0,9775. Nilai R^2 yang mendekati 1 menandakan bahwa variasi pH berpengaruh langsung dan signifikan terhadap respon arus. Hal ini menunjukkan bahwa kenaikan pH berpengaruh

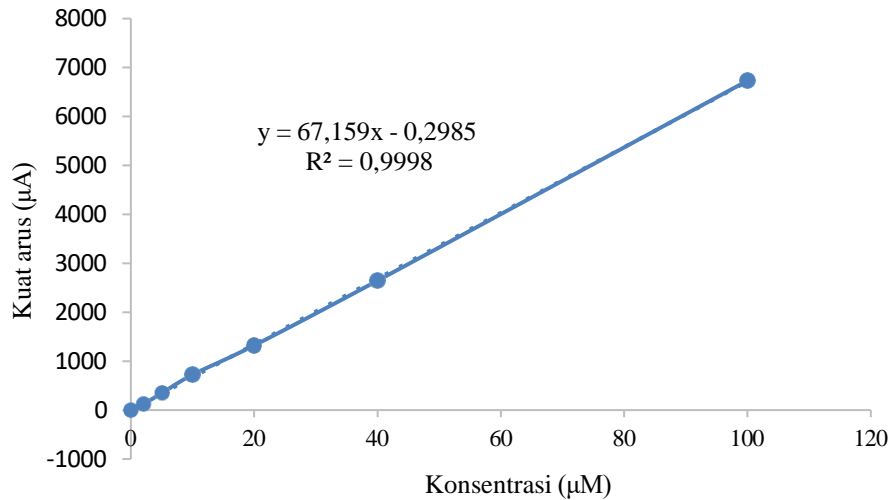
terhadap peningkatan arus pada pengujian ini. Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa peningkatan pH dengan menggunakan NaOH dapat meningkatkan aktivitas elektrokimia, namun hanya sampai batas tertentu (pH 10).

4.3 Validasi

Validasi metode merupakan proses untuk memastikan bahwa prosedur yang dilakukan untuk memenuhi standar dengan parameter tertentu. Parameter yang digunakan dalam penelitian ini yaitu, linearitas, LOD dan LOQ, presisi dan akurasi.

4.3.1 Linearitas

Linearitas ditentukan dengan cara pengukuran deret standar dengan konsentrasi yang berbeda. Data yang diperoleh kemudian diolah melalui nilai regresi linear untuk mendapatkan nilai slope, intersep, koefisien korelasi dan koefisien determinasi. Pada pengukuran ini dimulai dengan membuat larutan standar 3-MCPD dengan konsentrasi 0; 2; 5; 10; 20; 40; dan 100 μM . Kemudian dianalisis menggunakan Potensiostat.



Gambar 4.5 Kurva linearitas

Berdasarkan hasil pengukuran pada Gambar 4.5 kurva linearitas, terlihat adanya hubungan linear antara konsentrasi analit (μM) dengan kuat arus (μA). Persamaan regresi yang diperoleh adalah $y = 67,159x - 0,2985$ dengan koefisien determinasi (R^2) = 0,9998, yang menunjukkan hasil linearitas ini termasuk baik karena telah memenuhi syarat keberterimaan koefisien determinasi (R^2) yaitu \geq

0,995 (Harmita, 2004). Linearitas tinggi ini mengindikasikan bahwa sistem sensor memiliki performa yang baik dalam mendeteksi analit pada rentang konsentrasi yang diuji, serta memberikan respon yang sebanding dengan kenaikan konsentrasi. Hasil ini juga sejalan dengan studi sebelumnya yang menunjukkan bahwa sensor elektrokimia, khususnya yang dimodifikasi dengan material konduktif atau nanomaterial dapat memberikan hubungan linear dengan nilai R^2 mendekati 1 dalam analisis konsentrasi analit tertentu (Gu *et al.*, 2021).

4.3.2 *Limit of detection (LOD) dan Limit of quantitation (LOQ)*

Limit of detection atau limit deteksi merupakan konsentrasi atau jumlah terkecil dari analit dalam sampel yang dapat terdeteksi, namun tidak perlu terkuantifikasi sehingga tidak harus memenuhi kriteria presisi dan akurasi. *Limit of Quantitation* atau limit kuantisasi adalah konsentrasi atau jumlah terkecil analit yang bisa ditentukan dan harus memenuhi presisi dan akurasi (Torowati & Galuh, 2014).

Tabel 4.1 Penentuan LOD dan LOQ

Koefisien determinasi	0,9998
Slope	67,1587
Intersep	-0,2984
Sy/x	32,7496
LOD(μM)	1,4629
LOQ(μM)	4,8764

Berdasarkan Tabel 4.1 terkait LOD dan LOQ diperoleh nilai LOD sebesar 1,4629 μM , nilai LOQ sebesar 4,8764 μM dan C Sampel sebesar 11,0687 μM , maka dapat dikatakan hasil yang diperoleh memenuhi syarat kebertepatan karena nilai LOD dan LOQ < C Sampel.

4.3.3 *Presisi (Repeatability)*

Presisi merupakan ukuran kedekatan hasil analisis yang diperoleh melalui pengukuran ulang dari ukuran yang sama. Presisi diukur sebagai simpangan baku atau simpangan baku relatif (Riyanto, 2014). *Repeatability* (keterulangan) merupakan keseragaman hasil metode yang diperoleh ketika dilakukan berulang oleh analis yang sama dalam kondisi dan waktu yang sama dalam waktu yang

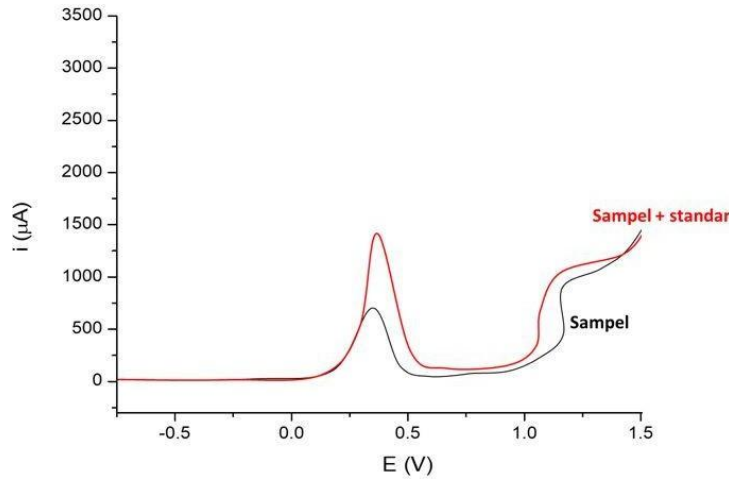
pendek (Riyanto, 2014).

Pengujian presisi dilakukan dengan menimbang sampel minyak goreng sebanyak 5 gram, lalu dimasukkan ke dalam tabung reaksi dan ditambahkan aseton, kemudian dilakukan homogenisasi dengan vortex. Aseton berfungsi untuk memisahkan analit dari matriks minyak yang kompleks. Minyak goreng mengandung trigliserida, asam lemak bebas dan komponen lainnya yang dapat mengganggu proses analisis. Jadi dengan adanya aseton, komponen-komponen non-polar dalam minyak dapat dipisahkan, sementara analit yang lebih polar (3-MCPD atau turunannya) dapat terlarut dalam fase aseton (Hamlet & Sadd, 2018). Selain itu, penggunaan aseton juga membantu proses homogenisasi sampel sehingga analit dapat diekstrak secara merata. Setelah itu dilakukan pemisahan fase dengan corong pisah, penguapan larutan, hingga penambahan NaOH 100 mM pada pH 10. Sampel yang telah dipreparasi kemudian dianalisis menggunakan potensiostat eDAQ ER466, dan pengukuran dilakukan sebanyak lima kali ulangan. Pengulangan ini bertujuan untuk melihat konsistensi nilai hasil pengukuran dari sampel yang sama, sehingga dapat dihitung nilai parameter statistik seperti standar deviasi (SD) dan *Relative Standard Deviation* atau koefisien variasi (RSD). Hasil pada pengujian ini dapat dilihat pada tabel dibawah ini:

Tabel 4.2 Penentuan nilai presisi

Pengulangan	I (μA)	C			
		(Konsentrasi μM)	Rata-rata C (μM)	SD	%RSD
1	750	11,1720	11,0678	0,1869	1,69
2	755	11,2465			
3	725	10,7998			
4	735	10,9487			
5	750	11,1720			

Gambar 4.6 Voltammogram DPV sampel



Berdasarkan hasil pengukuran pada gambar 4.6 telah diperoleh hasil pengukuran sampel (garis hitam) yang dapat dilihat pada Tabel 4.2 terkait nilai presisi diperoleh rata-rata konsentrasi sampel 11,0678 μM , nilai standar deviasi atau simpangan baku (SD) sebesar 0,1869 dan nilai %RSD sebesar 1,69%. Nilai %RSD tersebut Hal ini menunjukkan bahwa hasil yang diperoleh memenuhi syarat keberterimaan dari %RSD yaitu $\leq 2\%$.

4.3.4 Akurasi

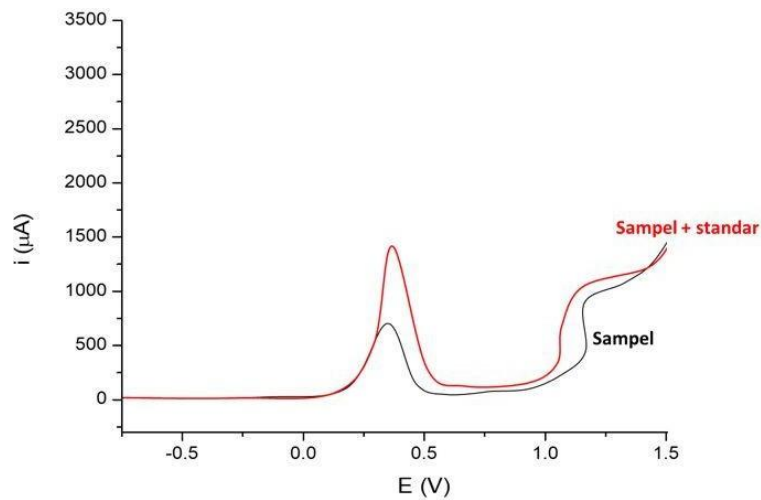
Akurasi merupakan pengujian yang dilakukan untuk mengetahui apakah metode analisis yang digunakan mampu menghasilkan nilai perolehan kembali (*Recovery*) yang baik. Nilai perolehan kembali yang didapatkan akan menunjukkan derajat kedekatan hasil analisis dengan kadar analit yang sebenarnya (Ramadhan & Musfiroh, 2021).

Penentuan akurasi dilakukan dengan metode penambahan baku standar spike yaitu dengan menambahkan sejumlah larutan standar ke dalam sampel. Selanjutnya perbedaan konsentrasi antara sampel sebelum dan sesudah dibandingkan dengan konsentrasi sebenarnya dari larutan standar tersebut. Hasil penentuan akurasi dapat dilihat pada Tabel berikut:

Tabel 4.3 Penentuan akurasi

Contoh Uji	I (μA)	Kadar Contoh Uji+Spike (μM)	Kadar Contoh Uji (μM)	Kadar Spike (μM)	%R
Spike	1423	21,1931	11,0678	10,0000	101,25

Gambar 4. 7 Voltammogram DPV akurasi

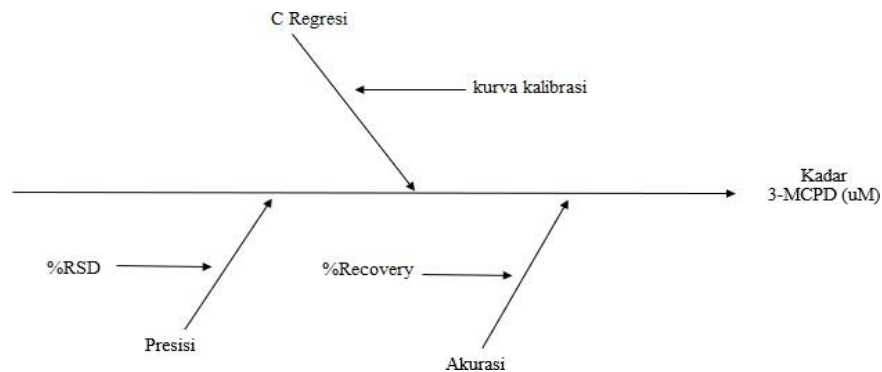


Berdasarkan hasil pengukuran pada Gambar 4.7 telah diperoleh hasil pengukuran spike (garis merah) yang dapat dilihat pada Tabel 4.3 yang menunjukkan hasil *%recovery* sebesar 101,25%. Hasil yang diperoleh sesuai dengan syarat keterimaan *%recovery* pada rentang antara 80-110% (AOAC, 2013).

4.3.5 Estimasi ketidakpastian pengukuran

Estimasi ketidakpastian merupakan proses untuk menentukan tingkat ketidakpastian dalam suatu pengujian, dengan sebisa mungkin menggunakan metode statistik yang sesuai (Riyanto, 2014).

Secara umum terdapat beberapa faktor yang menjadi sumber ketidakpastian pengukuran, antara lain standar dan acuan, peralatan, metode pengukuran, benda ukur, kondisi lingkungan dan personil pelaku pengukuran (Utomo *et al.*, 2012). Sumber-sumber ketidakpastian dapat diidentifikasi dengan menggunakan diagram tulang ikan berikut:



Gambar 4.8 Diagram tulang ikan

Setelah didapatkan sumber-sumber ketidakpastian pengukuran, maka selanjutnya menentukan ketidakpastian baku dari masing-masing sumber, ketidakpastian gabungan dan ketidakpastian diperluas. Setiap sumber ketidakpastian memiliki hasil yang berbeda, sehingga diperlukan perhitungan nilai ketidakpastian untuk masing-masingnya. Nilai-nilai ketidakpastian tersebut kemudian digabungkan untuk memperoleh nilai ketidakpastian gabungan. Selanjutnya, ketidakpastian gabungan ini dikalikan dengan dua kali kadar analit untuk memperoleh nilai ketidakpastian diperluas.

Tabel 4.4 Penentuan estimasi ketidakpastian pengukuran

Sumber Ketidakpastian	Nilai (x)	Satuan	μ	μ/x	$(\mu/x)^2$
Kurva Kalibrasi	11,0678	μM	0,2652	0,0240	0,0006
Presisi Metode	100,0000	-	1,6884	0,0169	0,0003
Akurasi	100,0000	-	1,0125	0,0101	0,0001
Jumlah					0,0010
Ketidakpastian Gabungan					0,3433
Ketidakpastian Gabungan diperluas					0,6865
Pelaporan					$(11,0678 \pm 0,6865)$
%EKP					6,20

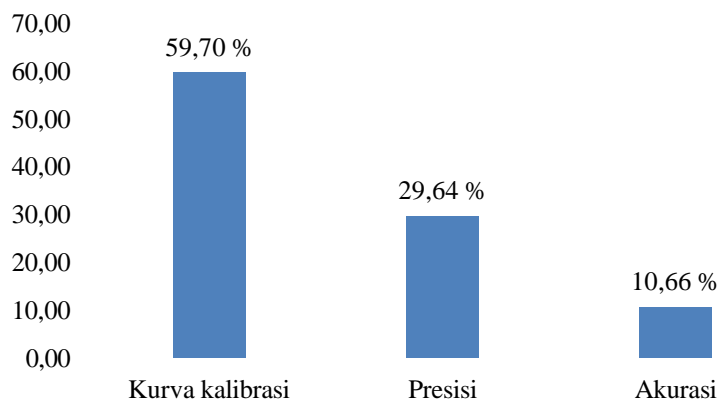
Berdasarkan Tabel 4.4 dapat dilihat hasil ketidakpastian gabungan sebesar 0,03433 μM dan nilai ketidakpastian diperluas sebesar 0,6985 μM , dengan nilai

yang dilaporkan sebesar $11,0678 \mu\text{M} \pm 0,6985 \mu\text{M}$ dan %EKP sebesar 6,20%, sehingga hasil yang diperoleh memenuhi syarat keberterimaan yaitu $< 30\%$.

Hasil ketidakpastian dalam pengukuran kemudian dihitung kontribusi ketidakpastian pengukuran untuk mengetahui penyumbang terbesar dalam pengujian ini. Kontribusi pengukuran dapat dihitung menggunakan persamaan berikut ini:

$$\text{Kontribusi (\%)} = \frac{\sum \left(\frac{x}{y}\right)^2}{\sum \left(\frac{x}{y}\right)^2} \times 100\% \dots\dots\dots(6)$$

Hasil kontribusi ketidakpastian pengukuran pada pengujian ini dapat dilihat pada gambar dibawah ini:



Gambar 4.9 Grafik presentase ketidakpastian pengukuran

Berdasarkan Gambar 4.9 diperoleh penyumbang kontribusi terbesar yaitu ketidakpastian kurva kalibrasi, ketidakpastian presisi dan ketidakpastian akurasi. Ketidakpastian faktor kurva kalibrasi ini dapat berasal dari ketidakpastian pada saat pembuatan larutan yang dibuat pengenceran bertingkat untuk membuat deret larutan standar serta rentang deret standar yang terpaut jauh, sedangkan ketidakpastian faktor presisi berasal dari pengulangan laurtan sampel, dan faktor ketidakpastian akurasi berasal dari pembuatan larutan spike.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil validasi analisis 3-MCPD menggunakan *Screen Printed Electrode* (SPE) termodifikasi Ag/TiO₂ dapat disimpulkan bahwa pengujian kadar 3-MCPD pada sampel dengan pengulangan sebanyak 5 kali sehingga menghasilkan kadar 3-MCPD sebesar 11,0678 μM atau 2,4468 mg/kg, yang menunjukkan kadar sampel minyak goreng masih dibatas aman. Hasil validasi metode yang telah dilakukan meliputi parameter linearitas diperoleh persamaan regresi $y = 67,159x - 0,2985$ dengan koefisien determinasi (R^2) = 0,9998, hasil tersebut telah memenuhi syarat keberterimaan koefisien determinasi $\geq 0,995$. Parameter LOD dan LOQ diperoleh nilai LOD sebesar 1,4629 μM dan nilai LOQ sebesar 4,8764 μM , hasil tersebut menunjukkan bahwa konsentrasi terendah yang mampu terdeteksi oleh metode sebesar 1,4629 μM , sedangkan konsentrasi terendah yang dapat dikuantitasi secara presisi dan akurasi sebesar 4,8764 μM . Parameter presisi diperoleh nilai %RSD sebesar 1,69%, nilai tersebut memenuhi syarat keberterimaan yaitu $< 2\%$. Parameter akurasi didapat rata-rata %*recovery* sebesar 101,25%, nilai keberterimaan dari %*recovery* adalah 80-110% sehingga dapat disimpulkan bahwa metode pengujian yang digunakan memiliki akurasi yang baik. Parameter ketidakpastian pengukuran diperoleh sebesar 11,0678 $\mu\text{M} \pm 0,6985 \mu\text{M}$ dan %EKP sebesar 6,20%, sehingga hasil yang diperoleh memenuhi syarat keberterimaan yaitu $< 30\%$ konsentrasi sampel.

5.2 Saran

Berdasarkan hasil validasi metode analisis 3-MCPD menggunakan *Screen Printed Electrode* (SPE) termodifikasi Ag/TiO₂ dengan sampel minyak goreng dapat disarankan untuk peneliti selanjutnya, diperlukan pengujian terhadap variasi sampel minyak goreng dari berbagai merek. Perlu diperhatikan dengan baik saat proses pipetasi dalam pembuatan larutan standar dan ekstraksi sampel karena dapat mempengaruhi ketelitian hasil. Validasi lanjutan juga sebaiknya mencakup studi perbandingan dengan metode seperti GC-MS sebagai referensi.

DAFTAR PUSTAKA

- Aoac. (2013). Aoac Official Methods Of Analysis, Appedix K : Guidelines For Single Laboratory Validation Of Chemical Methods For Dietary Supplements And Botanical. *AOAC International*.
- Banurea, I. R., Sanjaya, A. R., Nizardo, N. M., & Ivandini, T. A. (2023). Molecularly Imprinted Polymer Of P-Amino Thiophenol For A 3-Monochloropropane-1,2-Diol Impedance-Based Sensor. *Materials Chemistry And Physics*, 301.
- Becalski, A., Feng, S., Lau, B. P.-Y., & Zhao, T. (2015). A Pilot Survey Of 2- And 3-Monochloropropanediol And Glycidol Fatty Acid Esters In Foods On The Canadian Market 2011–2013. *Journal Of Food Composition And Analysis*, 37, 58–66.
- Efsa. (2016). *Risks For Human Health Related To The Presence Of 3- And 2-Monochloropropanediol (Mcpd), And Their Fatty Acid Esters, And Glycidyl Fatty Acid Esters In Food*. Efs Journal.
- Elishian, C., Nugraha, W. C., & Ridwan, Y. S. (2012). Estimasi Ketidakpastian Pada Pengujian Kadmium Dalam Produk Perikanan Menggunakan Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Jurnal Kimia*, 1–15.
- Fajriyah, M., Hartati, Y. W., Anggraeni, A., Gaffar, S., & Rohmatullah, Y. (2022). Modifikasi Screen Printed Carbon Electrode Menggunakan Cerium Dan Optimasi Kondisi Percobaan Biosensor Elektrokimia Untuk Deteksi Dna Mitokondria Sus Scrofa. *Jc-T(Journal Cis-Trans)*, 6, 32–39.
- Gu, Y., Li, Y., Ren, D., Sun, L., Zhuang, Y., Yi, L., & Wang, S. (2021). Recent Advances In Nanomaterial-Assisted Electrochemical Sensors For Food Safety Analysis. *Review Article : Food Frontiers*, 468.
- Gunstone, F. D. (1996). *Fatty Acid And Lipid Chemistry* (1st Ed.). Springer Us. https://books.google.com/books/about/Fatty_Acid_And_Lipid_Chemistry.html?id=H4w86iy7x5wc
- Hamlet, C. G., & Saad, P. A. (2018). Chloropropanols And Their Esters In Cereal Products. *Czech Journal Of Food Sciences*, 22(Si-Chem. Reactions In Foods V), S255–S258.

- Han, S., Ding, Y., Teng, F., Yao, A., & Leng, Q. (2021). Determination Of Chloropropanol With An Imprinted Electrochemical Sensor Based On Multi-Walled Carbon Nanotubes/Metal-Organic Framework Composites. *Rsc Advances*, *11*(30), 18468–18475. <https://doi.org/10.1039/D1ra02731j>
- Harmita. (2004). Review Artikel: Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode Dan Cara Perhitungannya. *Majalah Ilmu Kefarmasian*, 117–135.
- Harsini, M., Widyaningrum, B. A., Suryaningrum, D., Paramesti, S., Baktir, A., Pari, G., & Priyani, F. D. (2024). Simultaneous Voltammetric Sensor For Dopamine, Ascorbic Acid, And Uric Acid Using Poly Melamine/ Gold Nanoparticles Modified Carbon Paste Electrode. *Rasayan Journal Of Chemistry*, *17*(3), 1377–1386.
- Hidayatullah, M., & Triyana, K. (2018). Pengukuran Konsentrasi Larutan Sodium Hidroksida (NaOH) Dengan Transduser Kapasitif. *Jurnal Ilmu Fisika*, *10*(1), 17–27.
- Irdhawati, I., Dewi, N. P. A., & Widihati, I. A. G. (2021). Teknik Differential Pulse Voltammetry Menggunakan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Fe₂O₃ Untuk Penentuan Kadar Fe(II) Dalam Air Laut Di Pelabuhan Bena Bali. *Alchemy Jurnal Penelitian Kimia*, *17*(1), 54.
- Istiqamah, R. N., Muhaimin, R., Abdul Malik, Z., Nurdin, M., Agussalim, L. O., & Irwan. (2019). Natrium-Silver: Nanomaterial Titanium Dioksida Silver (TiO₂-Ag) Sebagai Fotokatalis Pendegradasi Limbah Pops Dibawah Sinar Matahari. *Jurnal Ekosains*, *11*(1), 1.
- Kim, W., Jeong, Y. A., On, J., Choi, A., Lee, J. Y., Lee, J. G., Lee, K. G., & Pyo, H. (2015). Analysis Of 3-Mcpd And 1,3-Dcp In Various Foodstuffs Using Gc-MS. *Toxicological Research*, *31*(3), 313–319.
- Lestari, S. P., Unsurya, D. M., & Pusat, J. (2023). Pengaruh Pengalaman Kerja Dan Disiplin Kerja Terhadap Prestasi Kerja Karyawan Divisi Operasional Pt. Pegadaian Galeri 24, Jakarta Pusat. *Jurnal Ilmiah M-Progress*, *13*(1), 83–91.
- Lioe, H. N., Yuliana, N. D., Indrasti, D., Regiyana, Y., & Putri, C. A. (2015). Analysis Of 3-Monochloro-1,2-Propanediol (3-Mcpd) Esters In Palm Oil Using Gas Chromatography-Mass Spectroscopy Instrument (Gc-MS). *Jurnal*

- Ilmu Pertanian Indonesia*, 20(2), 115–123.
- Mahmud, S. F. (2019). Proses Pengolahan Cpo (Crude Palm Oil) Menjadi Rbdpo(Refined Bleached And Deodorized Palm Oil) Di Pt Xyz Dumai. *Jurnal Unitek*, 12(1), 55–64.
- Martin, A. A., Fodjo, E. K., Eric-Simon, Z. V., Gu, Z., Yang, G., Albert, T., Kong, C., & Wang, H. F. (2021). Cys-Agnps Modified Gold Electrode As An Ultrasensitive Electrochemical Sensor For The Detection Of 3-Chloropropane-1,2-Diol. *Arabian Journal Of Chemistry*, 14(9).
- Mincu, N. B., Lazar, V., Stan, D., Mihailescu, C. M., Iosub, R., & Mateescu, A. L. (2020). Screen-Printed Electrodes (SPE) For In Vitro Diagnostic Purpose. *Diagnostics*, 10(8), 1–21.
- Ngibad, K. (2019). Analisis Kadar Fosfat Dalam Air Sungai Ngelom. *Jurnal Pijar*.
- Pers, S. (2020). *Forum 3-Mcpd & Ge: Keamanan Pangan Olahan Minyak Sawit Lebih Unggul Dan Terjaga-Kementerian Koordinator Bidang Perekonomian Republik Indonesia*. 2–4.
- Putri, P. E., & Setiarso, P. (2020). Synthesis And Characterization Of Graphene Oxide-Nanozeolite As A Work Electrode By Cyclic Voltametry. *Unesa Journal Of Chemistry*, 9(1), 64–70.
- Ramadhan, S. A., & Musfiroh, I. (2021). Review Artikel: Verifikasi Metode Analisis Obat. *Farmaka*, 19, 87–92.
- Ramli, S. N., & Ahayalimudin, N. (2023). Burnout Level And Its Associated Factors Among Critical Care Nurses: A Literature Review. *International Journal Of Care Scholars*, 6(1), 59–70.
- Ratnawati, N. A., Prasetya, A., & Rahayu, E. F. (2019). Indonesian Journal Of Chemical Science Validasi Metode Pengujian Logam Berat Timbal (Pb) Dengan Destruksi Basah Menggunakan Faas Dalam Sedimen Sungai Banjir Kanal Barat Semarang. *J. Chem. Sci*, 8(1), 60–69.
- Riyanto. (2014). *Validasi Dan Verifikasi Metode Uji Sesuai Dengan ISO/IEC 17025 Laboratorium Pengujian Dan Kalibrasi* (1st Ed.). Deepublish.
- Riyanto. (2015). *Validasi Dan Verifikasi Metode Uji Sesuai Dengan ISO/IEC*

17025 Laboratorium Pengujian Dan Kalibrasi (2nd Ed.). Deepublish.

- Rohaeti, E., Wahyuni, W. T., & Nur Hakim, M. A. R. (2018). Modifikasi Screen Printed Carbon Electrode Dengan Polimer Tercetak Molekul (Mip) Dan Aplikasinya Untuk Deteksi Glutation. *Analit: Analytical And Environmental Chemistry*, 3(01), 48–60.
- Saputra, E. C., & Setiarso, P. (2020). Pengaruh Variasi pH Terhadap Pengukuran Asam Oksalat Dengan Elektroda Graphene Oxide Termodifikasi Nanobentonit Secara Siklik Voltametri. *Unesa Journal Of Chemistry*, 9(3), 197–202.
- Sari, N. P., & Setiarso, P. (2020). Pembuatan Elektroda Kerja Graphene Oxide Termodifikasi Nano Bentonit Untuk Analisis Asam Nikotinat Secara Voltametri Siklik. *Unesa Journal Of Chemistry*, 9(3), 170–178.
- Sihotang, D. R. (2021). Optimasi Jumlah Produksi Makanan Olahan Dengan Menggunakan Metode Branch And Bound. *Artikel Ilmiah, Informatika, Statistik, Matematika* 7(1), 52–63.
- Sulin, S. N., Mokhtar, M. N., Mohammed, M. A. P., & Baharuddin, A. S. (2020). Review On Palm Oil Contaminants Related To 3-Monochloropropane-1, 2-Diol (3-Mcpd) And Glycidyl Esters (Ge). *Food Research*, 4, 11–18.
- Sulistiyani, M., Kusumastuti, E., Huda, N., & Mukhayani, F. (2021). *Indonesian Journal Of Chemical Science Method Validation On Functional Groups Analysis Of Geopolymer With Polyvinyl Chloride (Pvc) As Additive Using Fourier Transform Infrared (Ft-Ir)*. 10(3).
- Tina Rosmalina, R., Sri Endah, E., & Yohanes Susanto Ridwan, D. (2020). Validasi Metode Pengujian Senyawa 1,8-Sineol Dalam Minyak Atsiri Melalui Studi Kolaborasi Antar Laboratorium. *Jurnal Standardisasi*, 22(1), 25–34.
- Torowati, & Galuh, B., S. (2014). Penentuan Nilai Limit Deteksi Dan Kuanti. *Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir Kawasan Puspitek*, 9–15.
- Utomo, B., Firdaus, H., & Tjahjono, H. (2012). Analisis Sumber Ketidakpastian Pengukuran Metode Uji Sni 7369:2008 Regulator Tekanan Rendah Untuk Tabung Baja Lpg. *Jurnal Standardisasi*, 14(2), 144.

- Wardani, L. A. (2012). Validasi Penentuan Kadar Vitamin C Pada Minuman Buah Kemasan Dengan Spektrofotometri Uv-Visible. *Universitas Indonesia*, 37.
- Yustinah, R. R., & Rahayu, A. N. (2014). Pengaruh Lama Proses Adsorpsi Terhadap Penurunan Kadar Asam Lemak Bebas (FFA) Dan Bilangan Peroksida Pada Minyak Sawit Mentah (CPO) Menggunakan Bioadsorben Dari Enceng Gondok. *Jurnal Teknologi*, 6(2).

LAMPIRAN

Lampiran 1. Pembuatan larutan

Pembuatan larutan NaOH 100mM

$$\text{Molaritas} = \frac{\text{mol}}{\text{Volume (L)}}$$

$$\text{mol} = \frac{\text{massa (gram)}}{\text{Mr} \left(\frac{\text{gram}}{\text{mol}} \right)}$$

$$100 \text{ mM} = 0,1 \text{ M}$$

$$0,1 \text{ M} = \frac{\text{mol}}{0,1 \text{ L}}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol} &= 0,1 \text{ M} \times 0,1 \text{ L} \\ &= 0,01 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$0,01 \text{ mol} = \frac{\text{massa}}{40 \frac{\text{gram}}{\text{mol}}}$$

$$\text{Massa} = 0,4 \text{ gram}$$

Jadi, massa NaOH yang ditimbang adalah sebanyak 0,4 gram

Pembuatan larutan HCl 0,2 M

$$\begin{aligned} \text{Molaritas HCl} &= \frac{\rho \times 10 \times \%}{\text{Mr}} \\ &= \frac{1,19 \frac{\text{gram}}{\text{mL}} \times 10 \times 37\%}{36,5 \frac{\text{gram}}{\text{mol}}} \end{aligned}$$

$$\text{Molaritas HCl} = 12,0630 \text{ M}$$

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2$$

$$V_1 \times 12,0630 \text{ M} = 50 \text{ mL} \times 0,2 \text{ M}$$

$$V_1 = \frac{100 \text{ mL} \times 0,2 \text{ M}}{12,0630 \text{ M}}$$

$$V_1 = 0,82 \text{ mL}$$

Jadi, volume HCl pekat yang dipipet untuk membuat HCl 0,2 M sebanyak 100 mL adalah sebanyak 1,65 mL

Pembuatan larutan KCl 0,2 M

$$\text{Molaritas} = \frac{\text{mol}}{\text{Volume (L)}}$$

$$\text{mol} = \frac{\text{massa (gram)}}{\text{Mr} \left(\frac{\text{gram}}{\text{mol}} \right)}$$

$$0,2 \text{ M} = \frac{\text{mol}}{0,1 \text{ L}}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol} &= 0,2 \text{ M} \times 0,1 \text{ L} \\ &= 0,02 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$0,02 \text{ mol} = \frac{\text{massa}}{74,5 \frac{\text{gram}}{\text{mol}}}$$

$$\text{Massa} = 1,49 \text{ gram}$$

Jadi, massa KCl yang ditimbang adalah sebanyak 1,49 gram

Pembuatan deret standar 3-MCPD konsentrasi 0 μM ; 2 μM ; 5 μM ; 10 μM ; 20 μM ; 40 μM ; 100 μM ; dan 200 μM

Diketahui:

Molaritas 3-MCPD yang dibuat = 0 μM ; 2 μM ; 5 μM ; 10 μM ; 20 μM ; 40 μM ,
100 μM dan 200 μM

Volume 3-MCPD yang dibuat = 10 mL

ρ 3-MCPD pekat = 1,322 gram/mL

% 3-MCPD pekat = 98 %

Mr 3-MCPD pekat = 110,54 gram/mol

Karena konsentrasi deret standar sangat kecil maka dilakukan pengenceran

berulang dari 3-MCPD pekat ke deret standar 3-MCPD

Ditanya: volume 3-MCPD pekat yang dipipet untuk membuat deret standar

Dijawab :

$$\text{Molaritas 3MCPD} = \frac{\rho \times 10 \times \%}{M_r}$$
$$\text{Molaritas 3MCPD} = \frac{1,322 \frac{\text{gram}}{\text{mL}} \times 10 \times 98\%}{110,54 \frac{\text{gram}}{\text{mol}}}$$

$$\text{Molaritas 3MCPD} = 11,7202 \text{ M}$$

- 11,7202 M diencerkan ke 1 M

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2$$

$$V_1 \times 11,7202 \text{ M} = 10 \text{ mL} \times 1 \text{ M}$$

$$V_1 = \frac{100 \text{ mL} \times 0,2 \text{ M}}{12,0630 \text{ M}}$$

$$V_1 = 0,85 \text{ mL}$$

- 1 M diencerkan ke 0,1 M

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2$$

$$V_1 \times 1 \text{ M} = 10 \text{ mL} \times 0,1 \text{ M}$$

$$V_1 = \frac{10 \text{ mL} \times 0,1 \text{ M}}{1 \text{ M}}$$

$$V_1 = 1 \text{ mL}$$

- 0,1M diencerkan ke 0,01 M

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2$$

$$V_1 \times 0,1 \text{ M} = 10 \text{ mL} \times 0,01 \text{ M}$$

$$V_1 = \frac{10 \text{ mL} \times 0,01 \text{ M}}{0,1 \text{ M}}$$

$$V1 = 1 \text{ mL}$$

- 0,01M diencerkan ke standar 200 μM

$$200 \mu\text{M} = 0,0002 \text{ M}$$

$$V1 \times C1 = V2 \times C2$$

$$V1 \times 0,01 \text{ M} = 50\text{mL} \times 0,0002\text{M}$$

$$V1 = \frac{50 \text{ mL} \times 0,0002 \text{ M}}{0,01 \text{ M}}$$

$$V1 = 1 \text{ mL}$$

- 200 μM diencerkan ke standar 100 μM

$$V1 \times C1 = V2 \times C2$$

$$V1 \times 200 \mu\text{M} = 10\text{mL} \times 100 \mu\text{M}$$

$$V1 = \frac{10 \text{ mL} \times 100 \mu\text{M}}{200 \mu\text{M}}$$

$$V1 = 5 \text{ mL}$$

- 200 μM diencerkan ke standar 40 μM

$$V1 \times C1 = V2 \times C2$$

$$V1 \times 200 \mu\text{M} = 10\text{mL} \times 40 \mu\text{M}$$

$$V1 = \frac{10 \text{ mL} \times 40 \mu\text{M}}{200 \mu\text{M}}$$

$$V1 = 2 \text{ mL}$$

- 200 μM diencerkan ke standar 20 μM

$$V1 \times C1 = V2 \times C2$$

$$V1 \times 200 \mu\text{M} = 10\text{mL} \times 20 \mu\text{M}$$

$$V1 = \frac{10 \text{ mL} \times 20 \mu\text{M}}{200 \mu\text{M}}$$

$$V1 = 1 \text{ mL}$$

- 200 μM diencerkan ke standar 10 μM

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2$$

$$V_1 \times 200 \mu\text{M} = 10\text{mL} \times 10 \mu\text{M}$$

$$V_1 = \frac{10 \text{ mL} \times 10 \mu\text{M}}{200 \mu\text{M}}$$

$$V_1 = 0.5 \text{ mL}$$

- 200 μM diencerkan ke standar 5 μM

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2$$

$$V_1 \times 200 \mu\text{M} = 10\text{mL} \times 5 \mu\text{M}$$

$$V_1 = \frac{10 \text{ mL} \times 5 \mu\text{M}}{200 \mu\text{M}}$$

$$V_1 = 0,25 \text{ mL}$$

- 200 μM diencerkan ke standar 2 μM

$$V_1 \times C_1 = V_2 \times C_2$$

$$V_1 \times 200 \mu\text{M} = 10\text{mL} \times 2 \mu\text{M}$$

$$V_1 = \frac{10 \text{ mL} \times 2 \mu\text{M}}{200 \mu\text{M}}$$

$$V_1 = 0,1 \text{ mL}$$

Lampiran 2. Perhitungan Validasi

1. Linearitas

Kurva Kalibrasi

C (μM)	I (μA)	I Terkoreksi
0	0	0,0000
2	120	120,0000
5	345	345,0000
10	723	723,0000
20	1321	1321,0000
40	2645	2645,0000

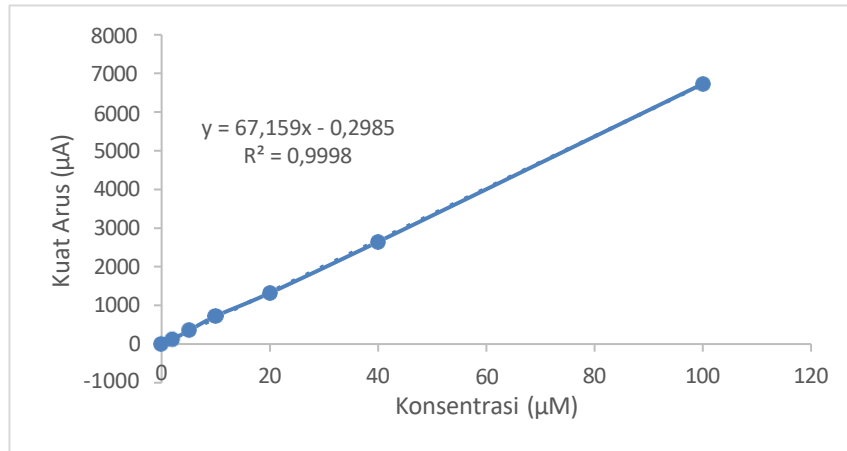
100

6731

6731,0000

Persamaan regresi

regresi linear	slope	intersep	r ²	r
y=67,159x -0,2985	67,159	-0,2985	0,9998	0,9999



2. Limit of detection (LOD) dan Limit of quantitation (LOQ)

C (µM)	I (µA)	I Terkoreksi (y)	I Terukur (yi)	(y-yi) ²
0	0	0,0000	-0,2985	0,0891
2	120	120,0000	134,0189	196,5303
5	345	345,0000	335,4950	90,3447
10	723	723,0000	671,2885	2674,0794
20	1321	1321,0000	1342,8755	478,5358
40	2645	2645,0000	2686,0494	1685,0524
100	6731	6731,0000	6715,5712	238,0487
Jumlah				5362,6805
rata-rata				1697,8571
Sy/x				32,7496
LOD (µM)				1,4629
LOQ (µM)				4,8764

Persamaan regresi

regresi linear	slope	intersep	r ²	r
y=67,159x -0,2985	67,159	-0,2985	0,9998	0,9999

- Menghitung Yi

$$Y_i = (\text{slope} \times \text{konsentrasi deret}) + \text{intersep}$$

- Menghitung Sy/x

$$S_{y/x} = \sqrt{\sum \frac{(Y - Y_i)^2}{n-2}}$$

$$S_{y/x} = \sqrt{\sum \frac{5362,6805}{7-2}}$$

$$S_{y/x} = 32,7496$$

- Menghitung LOD

$$LOD = \frac{3 x \frac{S_y}{x}}{slope}$$

$$LOD = \frac{3 x 32,7496}{67,159}$$

$$LOD = 1,4629 \mu M$$

- Menghitung LOQ

$$LOD = \frac{10 x \frac{S_y}{x}}{slope}$$

$$LOD = \frac{10 x 32,7496}{67,159}$$

$$LOD = 4,8764 \mu M$$

3. Presisi

Pengulangan	I (μA)	C (μM)	Rata-rata C (μM)	SD	%RSD
1	750	11,1720			
2	755	11,2465			
3	725	10,7998	11,0678	0,1869	1,69
4	735	10,9487			
5	750	11,1720			

Persamaan regresi

regresi linear	slope	intersep	R ²	r
y=67,159x -0,2985	67,159	-0,2985	0,9998	0,9999

- Menghitung konsentrasi sampel

$$C \mu M = \frac{I (\mu A) - \text{Intersep}}{slope}$$

- Menghitung %RSD

$$\%RSD = \frac{\text{Standar deviasi}}{\text{rata-rata } C \text{ sampel}} \times 100$$

$$\%RSD = \frac{0,1869}{11,0678} \times 100$$

$$\%RSD = 1,69\%$$

4. Akurasi

Contoh Uji	I (μA)	Kadar Contoh Uji+Spike (μM)	Kadar Contoh Uji (μM)	Kadar Spike (μM)	%R
Spike	1423	21,1931	11,0678	10,0000	101,25

$$\% R = \frac{\text{Kadar contoh uji+spike (Mm)}}{\text{Kadar spike}} \times 100$$

$$\% R = \frac{21,1931-11,0678}{10} \times 100$$

$$\% R = 101,25\%$$

5. Estimasi ketidakpastian pengukuran

a. Ketidakpastian Kurva Kalibrasi

Konsentrasi (mg/L)	I (μA)	xi (mg/L)	(xi-xbar) ²
0	0	0,0044	-639,3629
2	120	1,7913	-637,5761
5	345	5,1415	-634,2258
10	723	10,7700	-628,5974
20	1321	19,6743	-619,6931
40	2645	39,3888	-599,9786
100	6731	100,2297	-539,1376
Rata-rata		25,2857	
Jumlah			-4298,5714

Sy/x	32,7496
Slope	67,1587
p	5
n	7
(xsampel-xrata) ²	202,1493
∑ (xi-xrata) ²	-4298,5714
μreg	0,2652

$$\mu_{reg} = \frac{S_y}{x} \times \sqrt{\left(\frac{1}{p}\right) + \left(\frac{1}{n}\right) + \frac{(x \text{ sampel} - \bar{x})^2}{\sum (xi - \bar{x})^2}}$$

b. Ketidakpastian Presisi Metode

Rata-rata konsentrasi sampel (μM)	SD	%RSD	$\mu\text{Presisi}$
11,0678	0,1869	1,69	0,0169

$$\mu\text{Presisi} = \frac{\%RSD}{100}$$

c. Ketidakpastian Akurasi Metode

Contoh Uji	I (μA)	Kadar Contoh Uji+Spike (μM)	Kadar Contoh Uji (μM)	Kadar Spike (μM)	%R	μR
Spike	1423	21,1931	11,0678	10,0000	101,2527	1,0125

d. Ketidakpastian Pipet Ukur 1 mL

Kalibrasi Alat	0,006
k	1,73
Koef muai air	0,00021
V Pipet Ukur	1
Variasi Suhu	5
μ kal	0,0035
μT	0,0006
μVpu	0,0035

e. Ketidakpastian Labu ukur 10 mL

Kalibrasi Alat	0,025
k	1,73
Koef muai air	0,00021
V Pipet Ukur	10
Variasi Suhu	5
μ kal	0,0144
μT	0,0061
μVlu	0,0157

Tabel 1: Toleransi peralatan gelas kelas A dan kelas B

Capacity (ml)	Tolerances in \pm ml for Class A Laboratory Volumetric Glassware				
	Graduated Cylinder	Volumetric Flask	Burette	Graduated pipette	Volumetric Pipette
0,1				0,001	
0,2				0,002	
0,5				0,005	0,005
1		0,010	0,005	0,006	0,008
2		0,015	0,01	0,01	0,010
3		0,015			0,015
4		0,020			0,015
5	0,05	0,025	0,02	0,03	0,015
6					0,02
7					0,02
8					0,02
9					0,02
10	0,08	0,025	0,02	0,05	0,02
12					0,03
15					0,03
16					0,03
20		0,03		0,1	0,03
25	0,14	0,04	0,03	0,1	0,03
30					0,05
40					0,05
50	0,20	0,06	0,05	0,02	0,05
100	0,35	0,08	0,10		0,08
200	0,65	0,10			0,10
250	0,65	0,12			
500	1,1	0,15			
1000	2,0	0,30			
2000		0,60			

Sumber: ASTM E288, E542 dan E694 dalam David Harvey, 2000, *Modern Analytical Chemistry*

f. Ketidakpastian Gabungan

Sumber Ketidakpastian	Nilai (x)	Satuan	μ	μ/x	$(\mu/x)^2$
Kurva Kalibrasi	11,0678	μM	0,2652	0,0240	0,0006
Presisi Metode	100,0000		1,6884	0,0169	0,0003
Akurasi	100,0000		1,0125	0,0101	0,0001
Pipet Ukur 1 mL	1,0000	mL	0,0035	0,0035	0,0000
Labu ukur 10 mL	10,0000	mL	0,0157	0,0016	0,0000
Kadar 3-MCPD	11,0678	μM			
Jumlah					0,0010
Ketidakpastian Gabungan					0,3459
Ketidakpastian Gabungan diperluas					0,6918
Pelaporan					(0,2075 \pm 0,6918)
%EKP					6,25

Diagram tulang ikan

