LAPORAN TUGAS AKHIR

PENGEMBANGAN ELEKTRODA KERJA BERBASIS EPK/TiO_2 UNTUK MONITORING BISPHENOL-B PADA PLASTIK SECARA VOLTAMMETRI SIKLIK

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

Disusun Oleh:

Faridatul Ariani

NIM : 17231008

PROGRAM STUDI DIPLOMA III ANALISIS KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS ISLAM INDONESIA

YOGYAKARTA

2020

LAPORAN TUGAS AKHIR

PENGEMBANGAN ELEKTRODA KERJA BERBASIS EPK/TiO_2 UNTUK MONITORING BISPHENOL-B PADA PLASTIK SECARA VOLTAMMETRI SIKLIK

DEVELOPMENT OF WORKING ELECTRODE BASED ON CPE/TiO_2 FOR CYCLIC VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF BISPHENOL-B IN ON PLASTIC

Disusun Oleh:

Faridatul Ariani

NIM : 17231008

PROGRAM STUDI DIPLOMA III ANALISIS KIMIA

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

UNIVERSITAS ISLAM INDONESIA

YOGYAKARTA

2020

HALAMAN PENGESAHAN

LAPORAN TUGAS AKHIR

PENGEMBANGAN ELEKTRODA KERJA BERBASIS EPK/TiO_2 UNTUK MONITORING BISPHENOL-B PADA PLASTIK SECARA VOLTAMMETRI SIKLIK

Dipersiapkan dan disusun oleh:

Faridatul Ariani

NIM : 17231008

Telah disetujui oleh Dosen Pembimbing Tugas Akhir

Program Studi D III Analisis Kimia

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengentahuan Alam Universitas Islam Indonesia

Pada tanggal 23 April 2020

Menyetujui,

Ketua Program Studi	**Dosen Pembimbing**
Tri Esti Purbaningtias, S.Si., M.Si.	**Ganjar Fadillah S.Si., M.Si.**
NIK. 132311102	**NIK. 182310101**

HALAMAN PENGESAHAN

LAPORAN TUGAS AKHIR

PENGEMBANGAN ELEKTRODA KERJA BERBASIS EPK/TiO_2 UNTUK MONITORING BISPHENOL-B PADA PLASTIK SECARA VOLTAMMETRI SIKLIK

Dipersiapkan dan disusun oleh:

Faridatul Ariani

NIM : 17231008

Telah dipertahankan didepan tim penguji pada tanggal 23 April 2020

Susunan Tim Penguji

Pembimbing

Ganjar Fadilah S.Si., M.Si
NIK.182310101

Penguji I

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

Penguji II

Tri Esti Purbaningtias, S.Si., M.Si.
NIK. 132311102

Menyetujui,

Dekan Fakultas MIPA UII

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

PERNYATAAN

Saya menyatakan bahwa Laporan Tugas Akhir ini tidak terdapat bagaian 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 oleh orang lain, kecuali yang secara tertulis diacu dalam naskah ini dan yang disebutkan dalam daftar pustaka.

Bontang, 28 Februari 2020



Faridatul Ariani

MOTTO

"Sesungguhnya Allah tidak akan mengubah keadaan suatu kaum sebelum mereka mengubah keadaan diri mereka sendiri".

(Q.S Ar-Ra'd : 11)

Mengeluh tak akan mengubah keadaan. Tetap berusaha dan berserah diri kepada Allah adalah pilihan terbaik.

HALAMAN PERSEMBAHAN

Alhamdulillah, untuk segala Rahmat dan Hidayah Allah SWT yang selalu melimpah sehingga memberikan saya kekuatan dan semangat untuk mencari ilmu. Hanya kepada Allah saya memohon dan meminta sehingga saya dapat menyelesaiakan tugas akhir yang sederhan ini. Tak lupa juga sholawat dan salam saya kirimkan kepada Nabi Muhammad SAW.

Tugas akhir yang begitu sederhana ini saya persembahkan kepada orang yang saya sayangi Ibu Suharti, Bapak Ruslan, Kakak dan Adik kupersembahakan sebuah karya sederhana ini sebagai tanda bakti, kasih dan rasa terimakasih yang tiada tara atas dukungan, pengorbanan, nasehat dan kasih sayang yang tiada hentinya. Terimakasih Ibu. Terimakasih Bapak atas do'a yang selalu kalian panjatkan karena tiada do'a lain yang mudah untuk dijabah selain do'a dari kedua orang tua. Terimakasih untuk keluarga sederhanaku. Terimakasih Allah SWT.

Terimakasih kepada teman-teman sealmamaterku Program Studi DIII Analisis Kimia Universitas Islam Indonesia yang telah banyak membantu selama ini.

Jazakumullah Khairan:

- Keluarga D III Analisis Kimia UII, dosen-dosen dan staff-staf prodi yang selalu memberikan semangat.
- Angkatan 2017 Analisis Kimia yang bisa dibilang kompak, tetap selalu semangat menyusun TA meskipun corona menghampiri bumi ini.
- Dinda Permata Putri dan Tara Rezika Aliffianti dua manusia yang suka menanyakan tentang TA dan terkadang selalu memberikan motivasi untuk selalu semangat mengerjakan TA. Dua manusia yang menjadi tempat untuk bercerita awal mula perjalanan TA hiya hiya.
- Fahima Mutiara S salah teman ngelembur waktu zaman penelitian! Teman yang sama-sama berjuang dari maba sampai menghadapi titik akhir menyusunan TA. Terlalu banyak perjuangan cukup kita yang tahu apa yang terjadi ☺.
- Nabilla Fadya M dan Hilda Andini (calon masa depan beng-beng) walaupun kita beda tipe TA tapi sama-sama saling memberikan support. Terimakasih sudah mau disusahkan semasa sempro dulu.
- Grup Atul Sok Cantik yang selalu sama-sama saling memberikan semangat satu sama lain dan menghibur menghilangkan pikiran tentang TA sejenak (stiker ditunggu) hiya hiya.
- Terakhir, adik tingkat yang selalu menanyakan kapan maju sidang. Terimakasih loh, sudah bertanya seperti itu.

KATA PENGANTAR

Bismillahirahmanirrahiim...

Alhamdulillah, segala puji bagi Allah SWT yang telah memberikan nikmat dan karunia-Nya, shalawat dan salam tak lupa tercurahkan kepada nabi besar yaitu Nabi Muhammad SAW dan para sahabat. Atas pertolongan dan rahmat Allah SWT sehingga penulis dapat menyelesaikan Laporan Tugas Akhir tentang "Pengembangan Elektroda Kerja Berbasis EPK/TiO_2 untuk Monitoring Bisphenol-B pada Plastik Secara Voltammetri Siklik".

Laporan Tugas Akhir ini disusun sebagai salah satu syarat untuk menyelesaikan program pendidikan derajat Ahli Madya (A.Md.Si) pada Program Studi Diploma III Analisis Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Islam Indonesia Yogyakarta. Selama proses pembuatan laporan ini penulis menyadari bahwa tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak penyusunan Laporan Tugas Akhir ini sangatlah sulit bagi penulis untuk dapat diselesaikan. Oleh karena itu, pada kesempatan ini penulis mengucapkan banyak terimakasih kepada:

1. Bapak Prof. Riyanto, S.Pd., M.Si., Ph.D selaku Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Aalam Universitas Islam Indonesia.
2. Tri Esti Purbaningtias, S.Si., M.Si. selaku Ketua Program Studi D III Analisis Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Aalam Universitas Islam Indonesia.
3. Bapak Ganjar Fadillah S.Si., M.Si. selaku dosen pembimbing tugas akhir yang memiliki andil besar dalam pelaksanaan penelitian dan penyelesaian tugas akhir ini semoga semua bantuan dan bimbingannya selama ini mendapatkan balasa yang terbaik dari Allah SWT.
4. Dosen-dosen dan Staff Program Studi D III Analisis Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Aalam Universitas Islam Indonesia.
5. untuk semua bantuan dan ilmu pengetahuan yang telah diberikan.

6. Kepada kedua orang tua, saudara, teman-teman dan semua pihak yang telah memberikan dukungan dan bantuan selama proses penyusunan tugas akhir ini.

Penulis menyadari bahwa Laporan Tugas Akhir ini jauh dari kata sempurna, untuk itu penulis mengharapkan saran dan kritik yang bersifat membangun. Semoga laporan ini dapat bermanfaat bagi penulis maupun bagi yang membaca.

Wassalamu'alaikum, wr.wb

Bontang, 28 Februari 2020

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL i
HALAMAN PENGESAHAN ii
HALAMAN PERNYATAAN iv
MOTTO v
HALAMAN PERSEMBAHAN vi
KATA PENGANTAR viii
DAFTAR ISI x
DAFTAR GAMBAR xii
DAFTAR TABEL xiii
INTISARI xiv
BAB I PENDAHULUAN 1
1.1 Latar Belakang 4
1.2 Rumusan Masalah 4
1.3 Tujuan Penelitian 4
1.4 Manfaat 4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA 5
2.1 Bisphenol-B 5
2.2 Titanium Dioksida (TiO_2) 6
2.3 Voltammetri 6
2.4 pH Optimum 9
2.5 Validasi Metode 10
BAB III METODE PENELITIAN 12
3.1 Alat Penelitian 12
3.2 Bahan Penelitian 12
3.3 Cara Kerja 12
3.3.1 Karakterisasi TiO_2 12
3.3.2 Pembuatan Larutan NaOH 0,1 M 12
3.3.3 Pembuatan Larutan HCl 0,1 M 12

3.3.4 Pembuatan Larutan Penyangga Fosfat pH 7 13
3.3.5 Pembuatan Larutan Optimasi pH 13
3.3.6 Pembuatan Larutan Induk Bisphenol-B 10 mM 13
3.3.7 Pembuatan TiO_2 13
3.3.8 Elektroda Pasta Karbon Titanium Dioksida (TiO_2) 13
3.3.9 Validasi Metode 14
3.3.10 Pengujian Sampel Plastik Klip 14
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN 16
4.1 Karakterisasi TiO_2 16
4.2 Optimasi Komposisi TiO_2 19
4.3 Optimasi pH Larutan Bisphenol-B 20
4.4 Validasi Metode 22
4.4.1 Linearitas 22
4.4.2 Batas Deteksi dan Batas Kuantitas 24
4.4.3 Keterulangan *(Repeatibility)* 25
4.4.4 Ketertiruan *(Reproducibility)* 27
4.4.5 Akurasi 29
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN 31
5.1 Kesimpulan 31
5.2 Saran 31
DAFTAR PUSTAKA 32
LAMPIRAN 34

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Struktur bisphenol-B 5

Gambar 2.2 Reaksi elektrooksidasi senyawa bisphenol-B 5

Gambar 2.3 Voltammogram.....7

Gambar 2.4 Sel voltammmetri 9

Gambar 2.5 pH optimum.....10

Gambar 4.1 *Transmission Electron Microscope* dan *Scanning Electron Microscope* TiO_2 16

Gambar 4.2 Grafik *X-Ray Diffraction* TiO_2 17

Gambar 4.3 Grafik FTIR TiO_2 18

Gambar 4.4 Voltammogram optimasi komposisi TiO_2 bisphenol-B 0,2 Mm menggunakan elektroda kerja EPK/TiO_2, elektroda pembantu platina dan elektroda pembanding Ag/AgCl (Scan rate 100 mV/S) 19

Gambar 4.5 Grafik hubungan jumlah TiO_2 dengan arus puncak 20

Gambar 4.6 Voltammogram optimasi pH larutan bisphenol-B 0,2 Mm menggunakan elektroda kerja EPK/TiO_2, elektroda pembantu platina dan elektroda pembanding Ag/AgCl (Scan rate 100 mV/S) 21

Gambar 4.7 Grafik hubungan arus dengan pH larutan bisphenol-B 21

Gambar 4.8 Reaksi elektrooksidasi dari senyawa bisphenol-B 22

Gambar 4.9 Grafik hubungan konsentrasi BPB dengan arus puncak 23

Gambar 4.10 Voltammogram linearitas bisphenol-B 0,2 mM dengan larutan penyangga pH 6 menggunakan elektroda kerja EPK/TiO_2, elektroda pembantu platina dan elektroda pembanding Ag/AgCl (Scan rate 100 mV/S) 23

Gambar 4.11 Voltammogram *Repeatability* bisphenol-B 0,2 mM dengan larutan penyangga pH 6 menggunakan elektroda kerja EPK/TiO_2,

elektroda pembantu platina dan elektroda pembanding Ag/AgCl (Scan rate 100 mV/S) 25
Gambar 4.12 Diagram pengukuran *Repeatability* 26
Gambar 4.13 Voltammogram *Reproducibility* menggunakan elektroda kerja EPK/TiO_2, elektroda pembantu platina dan elektroda pembanding Ag/AgCl (Scan rate 100 mV/S).....27
Gambar 4.14 Diagram pengukuran *Reproducibility* 27
Gambar 4.15 Voltammogram penentuan akurasi dengan standar bisphenol-B 0,2 mM menggunakan elektroda kerja EPK/TiO_2, elektroda pembantu platina dan elektroda pembanding Ag/AgCl (Scan rate 100 mV/S) 29

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1 Perbandingan puncak TiO_2 17
Tabel 4.2 Optimasi komposisi TiO_2 20
Tabel 4.3 Optimasi pH larutan bisphenol-B 21
Tabel 4.4 Data penentuan linearitas bisphenol-B 23
Tabel 4.5 Data dari penentuan batas deteksi dan batas kuantitas 24
Tabel 4.6 Data penentuan *Repeatability* 26
Tabel 4.7 Data penentuan *Reproducibility* 28
Tabel 4.8 Data hasil akurasi 29

PENGEMBANGAN ELEKTRODA KERJA BERBASIS ELEKTRODA PASTA KARBON (EPK) TiO_2 UNTUK MONITORING BISPHENOL-B PADA PLASTIK SECARA VOLTAMMETRI SIKLIK

Faridatul Ariani

Program Studi D III Analisis Kimia FMIPA Universitas Islam Indonesia
Jl. Kaliurang KM 14,5 Yogyakarta
Email: faridatul.ariani@gmail.com

INTISARI

Telah dilakukannya pengembangan elektroda kerja yang berbasis Elektroda Pasta Karbon (EPK) termodifikasi dengan TiO_2 nano sebagai sensor elektrokimia untuk analisis kandungan bisphenol-B pada sampel plastik secara voltammetri siklik. Material dikarakterisasi dengan *X-ray Diffraction* (XRD), *Fourier Transform Infrared* (FTIR), dan *Scanning Electrom Microscope* (SEM). Optimasi dari elektroda yang dikembakan meliputi komposisi bisphenol-B dan larutan pH bisphenol-B. Studi elektrokimia dari sensor EPK/TiO_2 ditentukan menggunakan teknik Voltammetri Siklik. Parameter dari validasi metode ini meliputi linearitas, limit deteksi (LOD), limit kuantifikasi (LOQ), uji akurasi, presisi *repeatability* dan *reproducibility*. Sensor yang dikembangkan ini memiliki linearitas dengan persamaan y = 8,2962x + 1,5154 dan r = 0,9982 yang menunjukan nilai koefisien korelasi mendekati 1. Nilai LOD dan LOQ yang diperoleh yaitu sebesar 0,1809 mM dan 0,6030 mM. Nilai *repeatability* yaitu %RSD = 0,02% dengan 2/3 CV Horwitz = 3,30 yang persyaratannya %RSD ≤ 2/3 CV Horwitz sedangkan nilai *reproducibility* %RSD = 0,71% dan CV Horwitz = 4,95 persyaratannya %RSD ≤ CV Horwitz. Nilai akurasi yang diperoleh yaitu 104,75% dengan rentang persyaratan 90-107%. Hasil ini menunjukan bahwa sensor yang dikembangkan memiliki akurasi dan sensitivitas yang baik untuk diaplikasikan sebagai sensor bisphenol-B.

Kata kunci : Validasi metode, akurasi, presisi, linearitas, LOD,LOQ, bisphenol-B, TiO_2, plastik, voltammetri siklik

BAB I
PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Plastik memiliki peranan dalam kehidupan sehari-hari biasanya dapat digunakan sebagai wadah pengemas baik untuk makanan ataupun minuman agar memberikan perlindungan. Plastik adalah bahan yang bisa dilunakkan dan mempunyai kekristalan rendah dibandingkan serat. Plastik dapat dibentuk sesuai sifat-sifat yang diinginkan baik dengan cara kopolimerisasi, laminasi, maupun ekstrusi. Plastik memiliki komponen utama yaitu monomer sebelum dibentuk menjadi polimer. Polimer yaitu gabungan beberapa monomer yang dapat membentuk sebuah rantai panjang (Syarief, 1989). Ada berbagai jenis plastik diantaranya *Polyethylene Terephthalate (PET), High Density Polyethylene (HDPE), Polyvinyl Choride (PVC), Low Density Polyethylene (LDPE), Polypropylene (PP), Polystyrene (PS) dan Polycarbonate (PC).*

Proses pembuatan plastik membutuhkan bahan baku dan juga bahan tambahan atau aditif. Bahan aditif yang digunakan beragam tergantung pada bahan baku dan mutu produksi yang ingin dihasilkan. Fungsi bahan tambahan yaitu sebagai pelunak, penstabil, pelumas, pengisi dan pewarna. Komponen non-plastik baik anorganik atau organik dengan berat molekul rendah disebut bahan aditif. Plastik jenis polikarbonat banyak digunakan dalam kehidupan sehari-hari karena plastik ini kuat, jernih dan tidak mudah hancur.

Plastik yang sering digunakan dalam kehidupan sehari-hari adalah plastik jenis polikarbonat yang dimana dalam proses pembuatannya terdapat bahan bisphenol-A. Kandungan dari bisphenol-A dapat berpindah dari plastik menuju produk makanan karena adanya ketidak stabilan. Perpindahan yang terjadi tergantung waktu, suhu, kandungan bahan kimia dan luas permukaan (Nasiri, 2009). Saat ini penggunaan bisphenol-A telah dilarang oleh beberapa negara karena dapat memberikan efek samping bagi kesehatan manusia. Bisphenol-B digunakan sebagai alternatif dalam penggunaan bisphenol-A. Kandungan bisphenol-B yang terdapat pada plastik dapat terlepas karena akibat kondisi penyimpanan tertentu (Grumetto *et al*, 2008).

Bisphenol-B merupakan bahan aditif dari pembuatan pelapis kemasan makanan dan polimer (Pang *et al*, 2019). Bisphenol-B B digunakan dalam pembuatan resin fenolik. Jika dibandingkan dengan bisphenol-A, bisphenol-B ini ternyata lebih berbahaya karena mampu memberikan dampak buruk bagi kesehatan manusia seperti dapat menyebabkan toksisitas yang bahkan jauh lebih angkut dibandingkan bisphenol-A. Selain itu, bisphenol-B dapat menurunkan kadar kortisol dan kortikosteron serta menurusak DNA (Xing *et al*, 2019). Efek terhadap kesehahatan manusia yang ditimbulkan dari bisphenol-B mirip dengan bisphenol-A. Oleh sebab itu, penggunaan bisphenol-B ini tidak menunjukkan sebagai bahan pengganti yang baik. Berdasarkan European Food Safety Authority (EFSA) menetapkan batas penggunaan bisphenol-A sebesar 0,05 mg/Kg perhari. Sedangkan untuk batas bisphenol-B masih belum dapat dipastikan batas penggunaanya.

Umumnya metode pengujian bisphenol-b yang digunakan yaitu metode elektroforesis kapiler (CE), kromatografi cair kinerja tinggi (HPLC), kromatografi cair ditambah dengan spektrometri massa (LC-MS), kromatografi gas (GC) dan kromatografi gas yang digabung dengan spektrometri massa (GC-MS) (Schmidt *et al*, 2013). Namun, yang paling sering digunakan adalah metode berjenis kromatografi. Metode ini dipilih karena memiliki akurasi dan persen temu balik (% *Recovery*) yang tinggi serta reprodusibilitas dan kemampuan analisis yang baik. Tetapi, metode yang digunakan ini membutuhkan biaya yang mahal, waktu analisis yang cukup lama dan persiapan sampel yang rumit (Ahmed, 2017). Sesuai dengan pengujian yang dilakukan oleh Cunha dan Fernandes (2013) diperoleh hasil pengujian dengan metode kromatografi yaitu nilai kofisien determinasi sebesar 0,9982, RSD < 20%, akurasi 70-104% dan batas deteksi 0,6 µg/kg berdasarkan data ini dapat menunjukkan adanya bisphenol-B dalam sampel.

Selain itu, ada metode lain dapat digunakan untuk pengujian bisphenol-B yaitu metode dengan menggunakan metode voltammetri, penggunaan metode ini lebih sederhana. Pengujian dengan metode elektrokimia lebih disukai karena cepat, biaya yang dibutuhkan rendah, pengoperasi yang sederhana, hemat waktu, sensitivitas tinggi dan selektivitas yang baik (Wang *et al*, 2014). Telah

dilakukannya pengujian bisphenol-B dengan menggunakan metode voltammetri dengan hasil nilai RSD 1,6% dan limit deteksi (S/N =3) dari 5 x 10^{-10} M sensor yang digunakan dapat mendeteksi adanya bisphenol-B dalam sampel (Xing *at al*, 2019).

Pengujian menggunakan metode voltammetri dalam penentuan bisphenol-B ini berdasarkan pada elektroda pasta karbon (EPK) yang termodifikasi dengan TiO_2. Modifikasi menggunakan EPK/TiO_2 bahan jenis nano ini dilakukan untuk meningkatkan sensitivitas pengujian bisphenol-B pada plastik karena oksidasi dari bisphenol-B bersifat ireversibel dan membutuhkan *overpotential* yang cukup besar sehingga sensitivitasnya buruk. Hasil dari pengujian tanpa adanya modifikasi yaitu kinerja dari elektroda yang diukur antara larutan bisphenol-B dengan larutan elektrolit memperoleh arus yang lebih rendah sebesar 1,53 μA dibandingkan dengan yang dimodifikasi yaitu 6,02 μA. Nilai RSD dari elektroda yang tidak dimodifikasi yaitu 10,10% dengan CV Horwitz sebesar 9,90 hal ini menunjukkan bahwa RSD > CV Horwitz. Selain itu, hasil untuk kondisi optimum dengan konsentrasi yang bervariasi memperoleh arus yang lebih kecil yaitu sekitar 0,06 μA – 4,06 μA dibandingan dengan yang termodifikasi jauh lebih besar yaitu 0,16 μA – 10,19 μA, sehingga dilakukannya modifikasi untuk meningkatkan sensitivitas dari pengujian (Puspita, 2019). Materi TiO_2 ini memiliki banyak keuntungan dan dapat digunakan sebagai modifier pada sensor elektrokimia karena aktivitas elektrokatalitik, konduktivitas dan memiliki sifat kestabilan yang baik. Selain itu, TiO_2 dapat memperluas daerah permukaan sehingga memperbanyak penyerapan pada permukaan TiO_2 sehingga dapat digunakanya TiO_2 ini untuk penentuan bisphenol-B dalam plastik.

Karakterisasi dilakukan untuk mengetahui bentuk struktur dan skala dari titanium dioxida (TiO_2). Penentuan karakterisasinya menggunakan metode *X-ray Diffraction* (XDR), *Fourier Transform Infrared* (FTIR), dan *Scanning Electrom Microscope* (SEM).

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang ada, dapat dijabarkan permasalahan sebagai berikut :

1. Bagaimana proses dari preparasi elektroda pasta karbon yang telah dimodifikasi dengan TiO_2?
2. Bagaimana hasil dari optimasi pengukuran terhadap elektroda pasta karbon TiO_2 yang meliputi optimasi komposisi bisphenol-B dan larutan pH bisphenol-B?
3. Bagaimana hasil validasi metode terhadap pegujian bisphenol-B pada plastik dengan TiO_2 yang termodifikasi?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan yang dapat dicapai melalui penelitian ini yaitu :

1. Untuk mengetahui cara preparasi elektroda pasta karbon yang dimodifikasi dengan TiO_2 baik dari karakterisasi yang dilakukan.
2. Untuk mengetahui nilai optimasi pengukuran bisphenol-B baik komposisi TiO_2 dan larutan dari bisphenol-B.
3. Untuk mengetahui hasil validasi metode bisphenol-B yang telah dimodifikasi dengan TiO_2 pada pengujian plastik.

1.4 Manfaat

Hasil dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi kepada pembaca mengenai penentuan bisphenol-B yang terdapat pada plastik klip menggunakan metode voltammetri yang lebih sederhana.

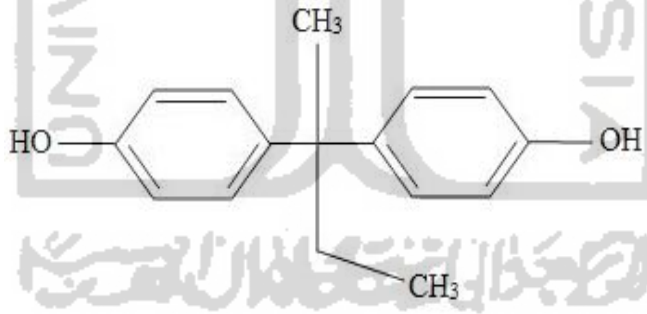
BAB II
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Bisphenol-B

Bisphenol-B 2,2-bis (4-hidroksilfenil) butana merupakan turunan dari bisphenol-A. Bisphenol-B atau $C_{16}H_{18}O_2$ memiliki berat molekul 242,312 g/mol (Usman, 2019). Secara struktural bisphenol-B memiliki gugus etil pada bagian tengan atom karbon yang dapat dilihat pada Gambar 2.1.

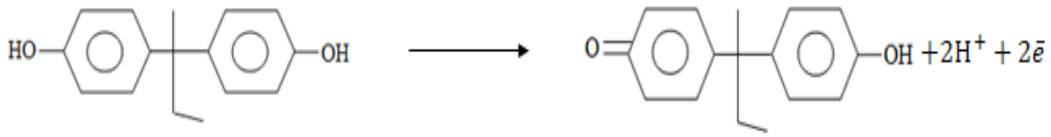
. Bisphenol-B adalah senyawa analog dari bisphenol-A yang dapat digunakan dalam dunia industri polimer terutama untuk pembuatan resin fenolik. Kondisi penyimpanan tertentu dapat menyebabkan bisphenol-B terlepas dari plastik (Grumetto *et al.*, 2008).

Pengujian bisphenol-B dapat dilakukan dengan metode elektroforesis kapiler (CE), kromatografi cair kinerja tinggi (HPLC), kromatofrafi cair yang digabungkan dengan spektrometri massa (LC-MS), kromatografi gas (GC) dan kromatografi gas yang digabungkan dengan spektrofotometri massa (GC-MS) (Schmidt *et al*, 2013).



Gambar 2.1. Struktur Bisphenol-B

Gugus hidroksil fenil yang dimiliki bisphenol-B bersifat elektroaktif sehingga dapat dilakukan pengujian dengan voltammetri (Deng *et al.*, 2014). Reaksi elektrooksidasi dari bisphenol-B ditunjukkan Gambar 2.2.



Gambar 2. 2 Reaksi elektrooksidasi dari senyawa bisphenol-B

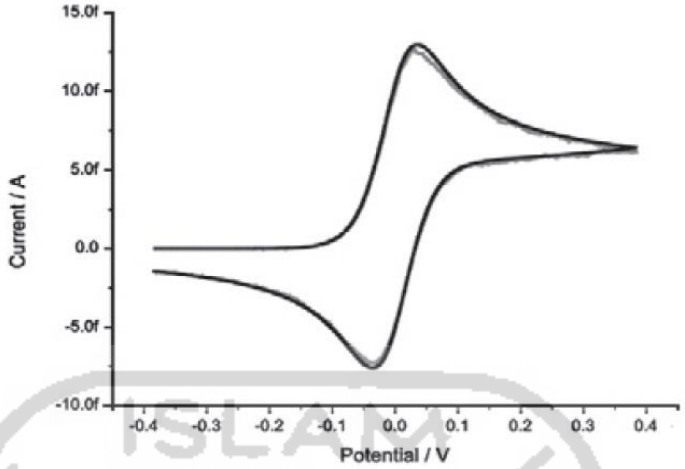
2.2 Titanium Dioksida (TiO_2)

Titanium dioksida merupakan material anorganik yang cukup popular dalam dunia industri. Materi jenis ini disebut juga dengan polimorf karena mempunyai tiga fasa (Castro *et al*, 2008). Titanium dioksida dapat dikenal dengan TiO_2 memiliki berat molekul 79,90 g/mol. TiO_2 mempunyai sifat fisik seperti permukaan kimia, transfer muatan dan sifat listrik.

TiO_2 memiliki kristal yang berwarna putih dengan kestabilan yang tinggi, tergolong semikonduktor tipe-n dengan ukuran partikel antara 10-50 nm (Smestad dan Gratzel, 1998). Titanium dioksida merupakan jenis logam oksida yang dapat disebut sebagai titanium (IV) oksida atau titania. Jenis material ini tergolong material oksidasi alami dari titanium yang memiliki rumus kimia TiO_2. TiO_2 memiliki tiga fasa yaitu anatase, rutile dan brookite. Fasa rutile cenderung lebih stabil pada temperatur tinggi sedangkan anatase stabil pada temperatur rendah. Struktur ortorombik sulit untuk dibuat dan ditemukan, struktur ini dimiliki oleh fasa brookite (Nasution dan Aida, 2018). Fasa anatase lebih fotoreaktif daripada fasa jenis rutile karena fasa anatase memiliki celah pita energi sebesar 3,2 eV dan memiliki luas permukaan yang luas sedangkan fasa rutile sebesar 3,0 eV (Hoffman *et al*, 1995). Tujuan dari adanya penggunaan TiO_2 ini adalah untuk memperluas permukaan karena morfologi yang dimiliki oleh TiO_2 dapat memperbanyak adanya penyerapan pada permukaan TiO_2.

2.3 Voltammetri

Voltammetri adalah salah satu metode elektroanalitik yang berdasarkan proses reaksi oksidasi-reduksi pada permukaan elektroda. Voltammetri siklik dan voltammetri pulsa diferensial cukup banyak dibidang analisis kimia. Metode voltammetri dipengaruhi oleh material elektroda kerja (Wang, 2000). Penelitian ini menggunakan metode voltammetri siklik dengan hasil kurva pengukuran antara arus (I) dan potensial (V) yang disebut voltamogram. Contoh hasil dari voltammogram ditunjukkan oleh Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Voltammogram (Cutress dan Richard, 2011)

Nilai listrik yang diukur voltammetri siklik dapat berfungsi sebagai alur potensial dengan rentang potensial awal sama dengan potensial akhir. Elektron berpindah pada bagian antar muka elektroda-elektrolit terjadi ketika pontesial diubah secara linear dengan laju tertentu sampai suatu potensial tertentu yang dapat memungkinkan senyawa elektroaktif pada sel mengalami reaksi redoks. Arus yang mengalami kenaikan pada nilai tertentu dan turun kembali disebabkan perpindahan elektron, ke arah sebaliknya sehingga senyawa yang terbentuk mengalami reaksi reduksi bila sebelumnya terjadi oksidasi atau sebaliknya (Wang, 2000).

Perbedaan potensial elektroda sebelah kanan (reduksi) dengan elektroda sebelah kiri (oksidasi) dapat dihitung menggunakan (E_{sel}). Menurut rumus yang dapat ditulis (Riyanto,2013) :

$$\Delta G = -nFEsel \quad \text{dan} \quad \Delta G^\circ = -nFE^\circ sel \qquad 1.1$$

Reaksi terjadi secara spontan jika ΔG negatif dan reaksi tidak spontan saat ΔG positif dengan rumus yang ditunjukkan oleh 1.1. Berdasarkan kesetimbangan kimia yaitu;

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \qquad 1.2$$

Perubahan energi Gibbs yang terjadi dinyatakan sebagai potensial kimia, sehingga persamaan 1.2 menjadi

$$\mu i = \mu i^\circ + RT \ln ai \qquad 1.3$$

Bila μ_i disubstitusi dengan 1.3, sehingga

$$-nFEsel = -nFE^\circ sel + RT \ln K \qquad 1.4$$

$$Esel = E°sel - \frac{RT}{nF} InK \quad 1.5$$

Persamaan Nernst yaitu hubungan antara E_{sel} dan E^{o}_{sel}, yang terdapat pada 1.4 dan 1.5 yang dimana K merupakan ketetapan dari kesetimbangan yang nilainya sama dengan perbandingan aktifitas spesi yang teroksidasi terhadap spesi tereduksi yang ditunjukkan persamaan 1.6.

$$K = \frac{[a\ oksidasi]}{[a\ reduksi]} \quad 1.6$$

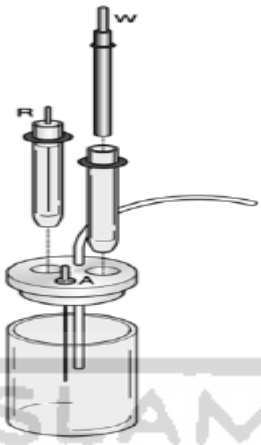
Saat kesetimbangan, nilai dari E_{sel} yaitu nol maka

$$E°sel = \frac{RT}{nF} InK \quad 1.7$$

$$K = e^{\frac{nFE°sel}{RT}} InK \quad 1.8$$

Persamaan 1.8 dapat digunakan untuk penentuan nilai K pada kesetimbangan.

Terdapat tiga komponen dalam voltammetri siklik yaitu elektroda kerja, elektroda pembanding dan elektroda pembantu. Elektroda kerja adalah tempat terjadinya suatu reaksi elektrokimia yang diamati, oleh karena itu elektroda harus dapat menghasilkan transfer elektron yang cepat dan spesi elektroaktif. Selain itu, elektroda bersifat inert atau tidak reaktif agar tidak dapat mengganggu reaksi kimia yang terjadi. Elektroda pembanding merupakan elektroda yang dimana potensialnya cukup konstan dan dapat digunakan sebagai elektroda standar terhadap potensial elektroda lain dalam sel elektrokimia. Fungsi dari elektroda ini sebagai penstabil beda potensial, sehingga elektroda ini bersifat stabil terhadap waktu, temperatur, dapat digunakan berulang kali dan tidak terpolarisasi. Contoh elektroda pembanding yang dapat digunakan Ag atau AgCl. Sedangkan elektroda pendukung merupakan elektroda yang tidak memiliki pengaruh terhadap reaksi yang terjadi pada elektroda kerja. Jenis elektroda ini hanya berperan sebagai sumber elektron yang akan mengalirkan elektroda menuju ke elektroda kerja (Wijaya, 2008). Gambar 2.4 menunjukkan sel voltammetri yang terdiri dari elektroda kerja, elektroda pembantu dan elektroda pembanding.

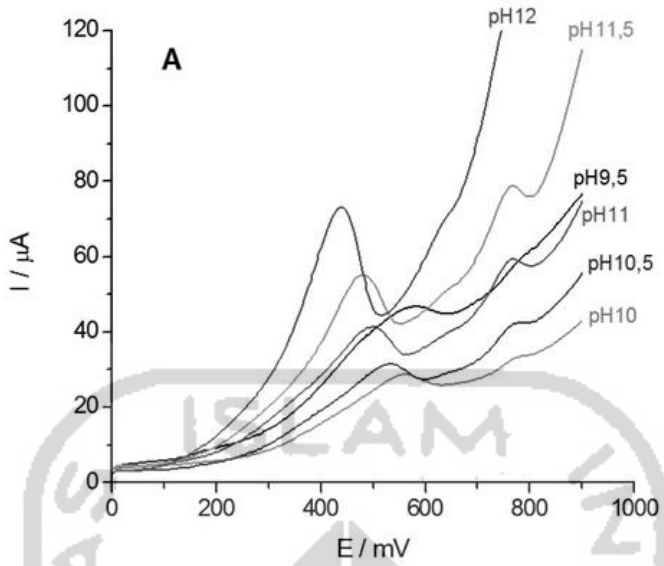


Gambar. 2.4 Sel voltammetri, W: elektroda kerja; R: elektroda pembanding; A: elektroda pembantu (Mulyani dkk.2012)

Proses terjadinya reaksi reduksi dan oksidasi yaitu pada elektroda kerja yang menghasilkan arus listrik terukur. Terdapat tiga macam arus yang diperoleh pertama yaitu arus migrasi yang terjadi saat aliran muatan positif atau negatif akibat dari medan listrik yang terdapat dalam medan listrik. Muatan positif bergerak ke arah elektroda yang bermuatan negatif dan muatan negatif bergerak menjauhi elektroda. Arus kedua konveksi adalah arus yang berakibatkan karena adanya gerakan fisik spesi yang terdapat dalam larutan. Seperti yang disebabkan oleh pengandukkan, gradient kerapatan dan temperatur. Arus konveksi yang timbul dapat diabaikan yang penting dibuat dalam kondisi yang sama selama pengukuran terjadi. Sedangkan arus ketiga atau arus difusi ini merupakan arus faradaik, arus inilah yang diukur karena adanya proses oksidasi atau reduksi analit elektroaktif pada permukaan elektroda (Wang, 2000).

2.4 pH Optimum

Jumlah konsentrasi ion hidrogen (H^+) dari suatu larutan yang menyatakan tingkat derajat keasaman dan kebasaan larutan disebut pH. Pengukuran nilai pH diukur pada skala 0 sampai 14. Nilai 6,5 sampai 7,5 menunjukkan pH normal, sementara nilai pH < 6,5 menunjukkan bahwa zat tersebut mempunyai sifat asamdan untuk nilai pH >7,5 menunjukkan zat tersebut mempunyai sifat basa (Azmi, 2016). Nilai pH optimum merupakan daerah yang menunjukkan aktivitas maksimal dari suatu komponen senyawa pada pH tertentu.



Gambar 2.5 pH optimum (Chil, 2019).

Penelitian ini dilakukan penentuan pH optimum untuk mengetahui daerah kerja pH optimum dari bisphenol-B, berada pada suasana asama atau basa. Kondisi pH yang ditunjukkan dapat dipengaruhi dari larutan tersebut atau kehadiran ion OH- dan H^+ saat penentuan pH optimum. Contoh voltammogram pH optimum ditunjukkan oleh Gambar 2.5.

2.5 Validasi Metode

Menurut Riyanto (2014) validasi metode sangat penting untuk dilakukan karena validasi metode merupakan bagian dari kontrol kualitas dan memberikan jaminan bahwa pengukuran dapat diandalkan pada beberapa bidang.

Parameter yang digunakan dalam suatu pengujian untuk proses validasi metode tergantung pada beberapa faktor diantaranya aplikasi, tujuan metode pengujian, sampel uji dan peraturan lokal ataupun internasional. Parameter yang dapat dilakukan terhadap validasi metode adalah limit deteksi dan limit kuantitasi, persen temu balik (% *recovery*), persen akurasi (ketepatan), ketahanan (*robustness*), *repeatability* dan *reproducibility*, linieritas, dan ketidakpastian pengukuran (Riyanto, 2014).

Linieritas menunjukkan kemampuan dari metode analisis terhadap respon yang diberikan pada saat pengujian. Batas deteksi menunjukkan jumlah terkecil analit dalam sampel yang dapat terdeteksi dengan adanya respon signifikan

dibandingkan dengan blanko sedangkan batas kuantitasi yaitu parameter analisis renik dan diartikan sebagai kuantitas terkecil analit yang terdapat dalam sampel yang memenuhi kriteria cermat dan seksama (Harmita, 2004).

Nilai pengukuran yang menujukkan derajat kesesuaian antara hasil pengujian individual, yang diukur dari penyebaran hasil individual melalui rata-rata apabila prosedur diterapkan secara berulang terhadap sampel yang diambil dari campuran homogen disebut keseksamaan atau presisi. Presisi bisa dinyatakan melalui keterulangan (*Repeatability*) atau ketertiruan (*reproducibility*). Keterulangan atau *Repeatability* merupakan salah satu metode yang dapat dilakukan berulang kali oleh seorang analis pada keadaan yang sama dan waktu yang dibutuhkan pendek. Sedangkan ketertiruan yaitu metode yang dapat dilakukan pada kondisi yang berbeda (Harmita,2004). Kriteria dari pengukuran ini yaitu metode memberikan hasil simpangan baku relatif (RSD) atau koefisien variasi (CV) 2% atau kurang. Namun, hal ini bersifat fleksibel tergantung dari konsentrasi analit yang diukur, jumlah sampel dan keadaan laboratorium (Riyanto,2014).

Akurasi atau kecermatan merupakan ukuran yang menunjukkan hasil kedekatan analisis dengan nilai kadar yang sebenarnya. Kecermatan bisa dinyatakan dengan persen perolehan kembali (*recovery*) analit yang telah ditambahkan. Kecermatan yang tinggi dapat diperoleh dengan cara menggunakan peralatan terkalibrasi, penggunaan reaksi dan pelarut yang baik, adanya pengontrolan suhu dan pelaksanaan pengujian dilakukan secara cermat dan sesuai prosedur (Harmita,2004). Penentuan metode akurasi biasanya dapat terjadi kesalahan yang menyebabkan nilai akurasi kecil atau tidak tepat 100%, kesalahan ini dapat disebabkan karena adanya kesalahan personal seperti pemipetan dan kesalahan sistematis seperti peralatan atau pereaksi yang digunakan saat pengujian. Namun, kesalahan sistematik ini pada umunya berprinsip dapat diidentifikasi dan diperkecil (Riyanto,2014).

BAB III
METODE PENELITIAN

3.1 Alat Penelitian

Alat-alat yang dapat digunakan pada penelitian ini terdiri dari pH meter, neraca analitik, gelas piala, pipet ukur, pipet tetes, pro-pipet, pengaduk kaca, kaca arloji, spatula, labu ukur, corong gelas, mikropipet 1-100 µL, potentiostat PGSTAT101, elektroda pembanding yaitu elektroda Ag/AgCl, elektroda pembantu yaitu elektroda platina dan elektroda kerja yaitu elektroda pasta karbon termodifikasi TiO_2.

3.2 Bahan Penelitian

Bahan yang dapat digunakan untuk penelitian ini adalah natrium hidroksida (NaOH 0,1 M) Merck KGaA, bisphenol-B ($C_{16}H_{18}O_2$), asam klorida (HCl 0,1 M) Merck KGaA, akuades, titanium (III) klorida ($TiCl_3$), natium dihidrogen fosfat (NaH_2PO_4) Merck KGaA, disodium hidrogen fosfat (Na_2HPO_4) Merck KGaA dan tisu.

3.3 Cara Kerja

3.3.1 Karakterisasi TiO_2

Padatan TiO_2 ditimbang sebanyak 1 g untuk pengujian menggunakan *X-ray Diffraction* (XDR), 50 mg untuk pengujian *Fourier Transform Infrared* (FTIR) dan 0,5 g untuk metode *Scanning Electrom Microscope* (SEM) serta *Transmission Electron Microscope* (TEM).

3.3.2 Pembuatan Larutan NaOH 0,1 M

Padatan NaOH ditimbang sebanyak 0,4 g dan dimasukkan ke dalam gelas piala. Akuades ditambahkan dalam campuran larutan kemudian aduk hingga homogen. Larutan dipindahkan dalam labu ukur 100 mL dan ditambahkan akuades hingga tanda batas. Larutan digojog hingga homogen. Larutan disimpan dalam botol gelap bersih dan kering yang beri label bahan kimia.

3.3.3 Pembuatan Larutan HCl 0,1 M

Larutan HCl 37% dipipet sebanyak 0,8 mL dan dipindahkan ke dalam labu ukur 100 mL. Akuades ditambahkan hingga tanda batas. Labu ukur diseka dengan

kertas saring dan digojog hingga larutan homogen. Larutan disimpan pada botol yang telah diberi label.

3.3.4 Pembuatan Larutan Penyangga Fosfat pH 7

Padatan NaH_2PO_4 ditimbang sebanyak 4,2324 g dan Na_2HPO_4 3,4398 g dan masukkan ke dalam gelas piala. Akuades ditambahkan kemudian aduk hingga homogen. Larutan pindahkan ke dalam labu ukur 500 mL dan diencerkan hingga tanda batas. Labu ukur diseka dengan kertas saring dan digojog hingga homogen. larutan dinetralkan hingga pH 7 menggunakan NaOH 0,1 M.

3.3.5 Pembuatan Larutan Optimasi pH

Larutan deret pH 5;6;7;8;9 dan 10 dibuat sebanyak 25 mL dari larutan penyangga fosfat pH 7 dan dicampurkan 5 mL larutan bisphenol-B 2 mM. Campuran larutan ditera hingga tanda batas dan dihomogenkan.

3.3.6 Pembuatan Larutan Induk Bisphenol-B 10 mM

Padatan bisphenol-B ditimbang 0,1211 g dan dimasukkan ke dalam gelas piala. Bisphenol-B dilarutkan dengan NaOH. Larutan dipindahkan ke dalam labu ukur 50 mL dan diencerkan hingga tanda batas. Larutan diseka dan digojog hingga homogen.

3.3.7 Pembuatan TiO_2

Larutan $TiCl_3$ (15%) ditambah NaCl dan diaduk dengan pengatuk magnetik. Larutan dioven pada temperatur 200^oC selama 5 jam. NH_4OH 10% (pH 9) dtambahkan, diaduk hingga presipitat ungu berubah menjadi warna putih dan diamkan. Endapan disaring dan dicuci kemudian dioven pada temperatur 200^oC selama 6 jam.

3.3.8 Elektroda Pasta Karbon TiO_2

Padatan parafin dan grafit (7:3) dicampurkan dan dimasukkan dalam rangkaian elektroda. Padatan TiO_2 ditimbang bervariasi 10; 25; dan 50 mg dan dilarutkan dengan etanol 0,5 mL. Larutan campuran TiO_2 disonifikasi selama 15 menit. Larutan TiO_2 10; 25; dan 50 mg diteteskan pada permukaan elektroda pasta karbon. Elektroda pasta karbon didiamkan selama tiga hari hingga permukaan elektroda pasta karbon kering. Elektroda pasta karbon TiO_2 diuji untuk

mengetahui komposisi optimasinya menggunakan larutan penyangga fostaf pH 10.

3.3.9 Validasi Metode

Larutan deret bisphenol-B dibuat dengan konsentrasi 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1; 2; 4; 6; 8; dan 10 mM sebanyak 25 mL dari larutan induk bisphenol-B konsentrasi 10 mM. Larutan dilarutkan dengan penyangga pH 6 (hasil optimasi larutan pH bisphenol-B) hingga tanda batas dan dihomogenkan kemudian lakukan pengukuran dengan potentiostat. Hitung linearitas, LOD, LOQ, presisi *repeatability* dan *reproducibility*.

$$LOD = \frac{3 \text{ x } Sx/y}{Slope} \quad 1.1$$

$$LOQ = \frac{10 \text{ x } S_{x/y}}{Slope} \quad 1.2$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n-1}} \quad 1.3$$

$$RSD(\%) = \frac{SD}{\bar{X}} \text{ x } 100 \quad 1.4$$

$$CV\ Horwitz = 2^{1-0,5 \log C} \quad 1.5$$

Keterangan :

Sx/y = Simpangan baku intersep

SD = Simpangan baku

RSD = Simpangan baku relatif

3.3.10 Pengujian Sampel Plastik Klip

Larutan sampel sebanyak 10 mL yang telah disinari oleh cahaya matahari selama satu bulan kemudian tambahkan larutan penyangga pH 6 dalam labu ukur 25 mL hingga tanda batas. Larutan dihomogenkan dan ukur dengan potentiostat. Lakukan kembali hal yang sama dengan penambahan larutan standar bisphenol-B 0,2 mM 5 mL.

$$\%\ \text{Perolehan kembali } (\textit{recovery}) = \frac{C1 - C2}{C3} \text{ X } 100 \quad 1.6$$

Keterangan:

C1 = konsentrasi dari analit yang terdapat dalam campuran contoh + sejumlah tertentu analit

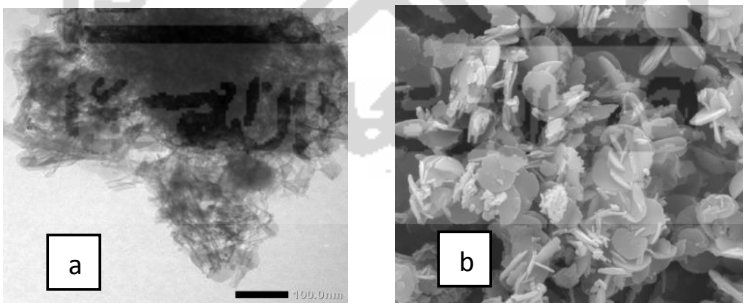
C2 = konsentrasi dari analit yang ada pada contoh

C3 = konsentrasi dari analit yang ditambahkan dalam contoh

BAB IV
HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Karakterisasi TiO_2

Transmission Electron Microscope (TEM) adalah alat yang biasanya digunakan untuk menentukan ukuran partikel. Partikel yang berukuran nanometer dapat dilihat dengan jelas menggunakan alat tersebut. Prinsip kerja dari alat ini sampel yang tipis ditembakan berkas elektron dengan energi tinggi. Berkas elektron tersebut bisa menenmbus bagian lunak dari sampel, tetapi tertahan oleh bagian keras dari sampel detektor yang terdapat di belakang sampel menangkap berkas elektron yang lolos dari bagian lunak sehingga bayangan yang dibentuk sama dengan bentuk bagian keras sampel sedangkan *Scanning Electron Microscope* (SEM) merupakan mikroskop elektron yang penggambaran profil permukaan bendanya menggunakan berkas elektron. Prinsip kerja dari instrumen ini adalah penembakkan permukaan benda dengan berkas elektron yang berenergi tinggi. Permukaan yang terkena berkas dapat memantulkan kembali berkas tersebut atau menghasilkan sekunder ke segala arah. Namun, ada satu arah berkas yang terpantulkan dengan intensitas tinggi. Elektron yang dideteksi oleh detektor menunjukkan lokasi dari berkas intensitas tinggi yang dipantulkan. Arah yang diperoleh menunjukkan informasi permukaan (Abdullah dan Khairurrijal, 2008).

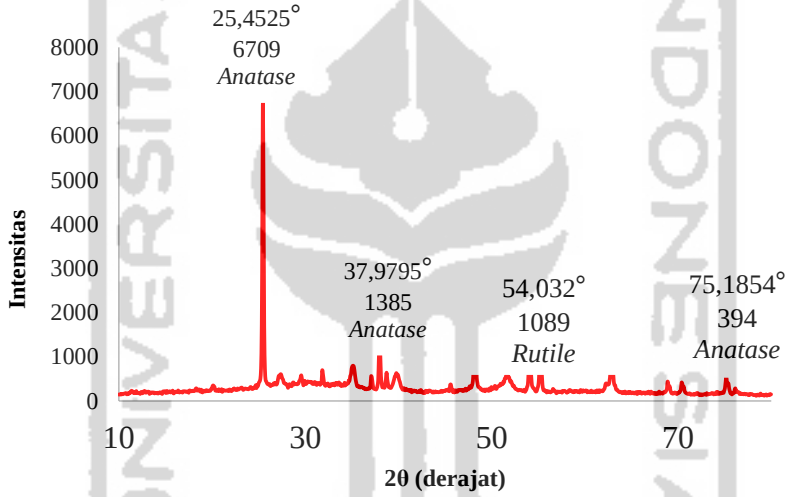


Gambar 4.1 *Transmission Electron Microscope* dan *Scanning Electron Microscope* TiO_2

Gambar 4.1 menunjukkan data hasil analisa TiO_2 menggunakan instrumen *Transmission Electron Microscope* (TEM) dan *Scanning Electron Microscope* (SEM). Gambar 4.1.a menunjukan analisis TEM, terdapat keterangan skala yaitu 100,0 nm sedangkan Gambar 4.1.b menunjukkan hasil SEM yaitu diketahui bentuk morfologi permukaan TiO_2 secara kualitatif. Terlihat pada Gambar 4.1.b

TiO_2 bertumpukan seperti lingkaran dengan lapisan tipis yang ukurannya tidak sama. Ketebalan lapisan dari TiO_2 ini dapat mempengaruhi bentuk morfologi. Semakin tebal lapisan TiO_2 maka akan membentuk morfologi dengan permukaan yang baik.

Prinsip kerja dari *X-Ray Diffraction* (XRD) TiO_2 yaitu suatu senyawa tersusun dari atom-atom membentuk suatu bidang dan partikel cahaya datang dengan sudut tertentu hanya akan menghasilkan pola pantulan maupun pembiasan. Pola dari difraksi yang terbentuk ini sebagai data analisia kualitatif untuk dapat membedakan senyawa satu dengan senyawa yang lain (Setiabudi, 2012).



Gambar 4.2 Grafik *X-Ray Diffraction* TiO_2

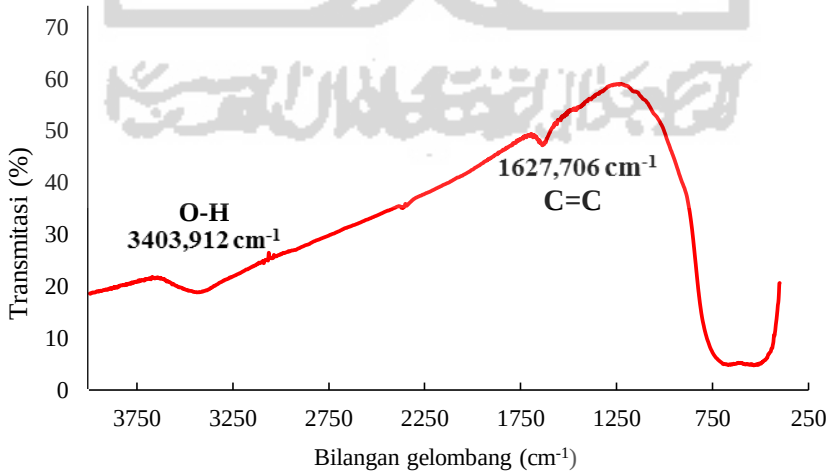
Tabel 4.1 Perbandingan puncak TiO_2

Posisi terhadap puncak 2 θ JCPDS					
Sampel	Anatase	Rutile	h	k	l
25,3508	25,325	-	1	0	1
27,5012	-	27,434	1	1	0
37,8528	37,841	-	0	0	4
41,3034	-	41,237	1	1	1
48,1045	48,074	-	2	0	0
54,4055	-	54,317	4	8	0
55,1056	55,106	-	2	1	1
56,7058	-	56,622	2	0	0
62,8068	62,750	-	2	0	4
64,1070	-	64,043	3	1	0
69,0578	-	68,999	3	0	1
69,8579	70,346	-	2	2	0
75,1588	75,129	-	2	1	5

sumber: Adhitya dkk, 2013

Pengujian XRD bertujuan untuk mengetahui struktur dan ukuran intensitas TiO_2. Analisa terhadap TiO_2 menggunakan difraksi sinar-X dilakukan dengan cara membandingkan puncak-puncak yang ada dengan standar dari JCPDF data *anatase* dan *rutile* yaitu Tabel 4.1. Gambar 4.2 merupakan pola difraktogram TiO_2 yang terdiri dari fase *anatase* dan *rutile*. Intensitas tertinggi terletak pada sudut 25,4525° yaitu 6709 yang merupakan puncak dari struktur fase *anatase* sedangkan intensitas terendah terdapat pada sudut 75,1854° yaitu sebesar 394 yang tergolong struktur fase *anatase*. Fase *rutile* ditunjukkan pada sudut 54,032° dengan intensitas sebesar 1089 dan sudut 37,9795° menunjukkan fase *anatase* yang memiliki intensitas 1385. Fase TiO_2 yang ada pada umumnya memiliki tiga fase, tetapi *anatase* dan *rutile* yang lebih sering digunakan.

Pengujian *Fourier Transform Infrared* (FTIR) memiliki prinsip kerja yaitu berdasarkan adanya interaksi energi berupa sinar infrared dengan materi yaitu senyawa kompleks yang bisa menyebabkan terjadi vibrasi molekul. Vibrasi ini terjadi karena energi dari sinar infrared tidak cukup kuat sehingga terjadinya eksitasi elektron terhadap molekul yang ditembakan. Besar energi vibrasi tiap atom atau molekul berbeda tergantung dari atom dan kekuatan ikatan yang menghubungkan oleh sebab itu dapat dihasilakan frekuensi yang berbeda (Eliyana dan Tono, 2017).



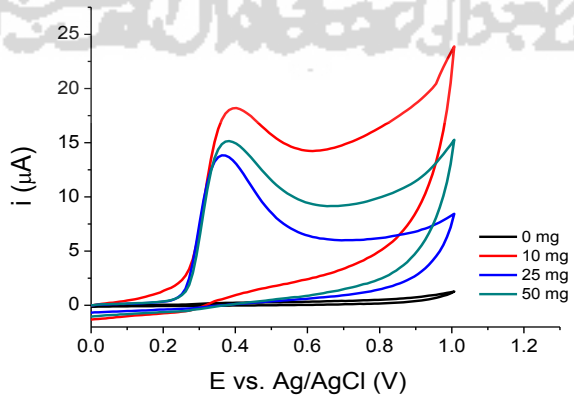
Gambar 4.3 Grafik FTIR TiO_2

Penentuan menggunakan FTIR dilakukan dengan cara pembuatan pelet yaitu adanya penambahan KBr terhadap padatan TiO_2. KBr digunakan karena

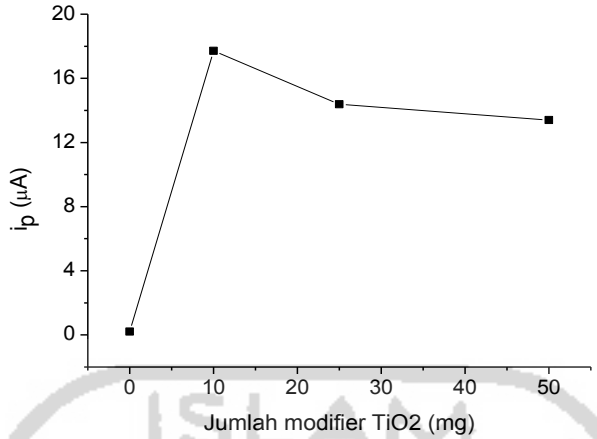
tidak memberikan serapan pada IR sehingga yang teramati secara langsung adalah sampel. Gambar 4.3 merupakan spektrum FTIR dari TiO_2, metode analisis ini dilakukan untuk mengetahui identifikasi dari gugus fungsi dan intensitas serapan yang terjadi secara kualitatif terdapat TiO_2. Berdasarkan Gambar 4.3 tersebut diketahui terdapatnya gugus O-H dari molekul H_2O yang terserap pada permukaan TiO_2 dengan daerah penyerapan sinar inframerah pada panjang gelombang 3403,912 cm^{-1} dan gugus C=C dengan panjang bilangan gelombang 1627,706 cm^{-1} hal ini ditunjukkan adanya ikatan rangkap dari O=Ti=O.

4.2 Optimasi Komposisi TiO_2

Optimasi merupakan aktivitas yang dilakukan untuk memperoleh hasil yang terbaik terhadap keadaan yang diberikan. Tujuan dari aktivitas ini yaitu untuk meminimumkan atau memaksimumkan dari yang diinginkan. Proses dari suatu kondisi yang memberikan nilai minimum atau maksimum dapat didefinisikan sebagai optimasi (Moengin,2009). Optimasi komposisi TiO_2 bertujuan untuk mengetahui kondisi maksimum aktivitasnya dari komposisi tersebut atau mengetahui komposisi optimum TiO_2 yang dapat menghasilkan arus puncak tertinggi. Optimasi komposisi TiO_2 dilakukan dengan adanya penambahan larutan etanol yang dapat berfungsi sebagai pelarut untuk melarutkan TiO_2. Larutan tersebut disonifikasi agar tercampur secara merata. Campuran larutan yang telah disonifikasi diteteskan pada permukaan elektroda pasta karbon dengan variasi TiO_2 10; 25 dan 50 mg.



Gambar 4.4 Voltammogram optimasi komposisi TiO_2 bisphenol-B 0,2 Mm dengan larutan penyangga fosfat pH 10 menggunakan elektroda kerja EPK/TiO_2, elektroda pembantu platina dan elektroda pembanding Ag/AgCl (Scan rate 100 mV/S)



Gambar 4.5 Grafik hubungan jumlah TiO_2 dengan arus puncak

Tabel 4.2 Optimasi komposisi TiO_2

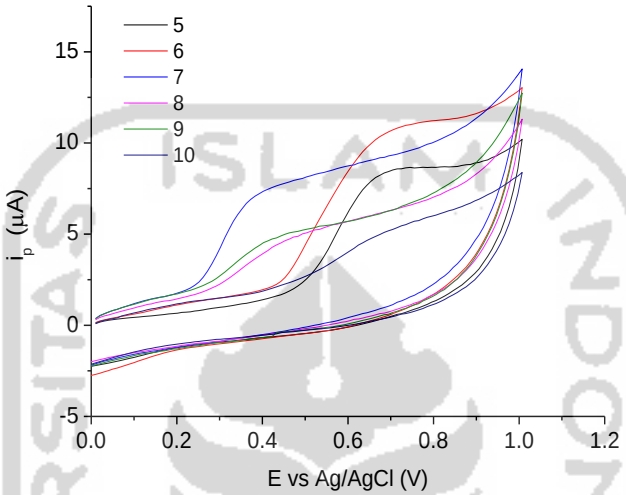
Jumlah TiO_2 (mg)	Arus Puncak (µA)
0	0.213
10	17.71
25	14.38
50	13.40

Hasil optimasi komposisi TiO_2 dapat dilihat pada Gambar 4.4 yang menunjukkan voltammogram dari komposisi TiO_2. Berdasarkan gambar tersebut bahwa optimasi komposisi TiO_2 yaitu pada komposisi 10 mg yang ditunjukkan oleh garis berwarna merah artinya tingkat aktivitas maksimumnya berada pada komposisi tersebut. Garis warna biru menunjukkan hasil variasi komposisi 25 mg dan warna hijau. Selain itu, optimasi komposisi 10 mg didukung dengan Gambar 4.5 yaitu pada komposisi TiO_2 10 mg mengalami kenaikan puncak arus begitupun dengan Tabel 4.2 menunjukkan hubungan variasi komposisi TiO_2 dengan arus, bahwa pada komposisi 10 mg adanya kenaikkan arus puncak yang lebih tinggi yaitu sekitar 17.71 µA dibandingkan variasi komposisi 25 mg dan 50 mg. Adanya kenaikkan arus pada komposisi 10 mg karena pada komposisi tersebut terjadi transfer elektron yang berlangsung dengan cepat.

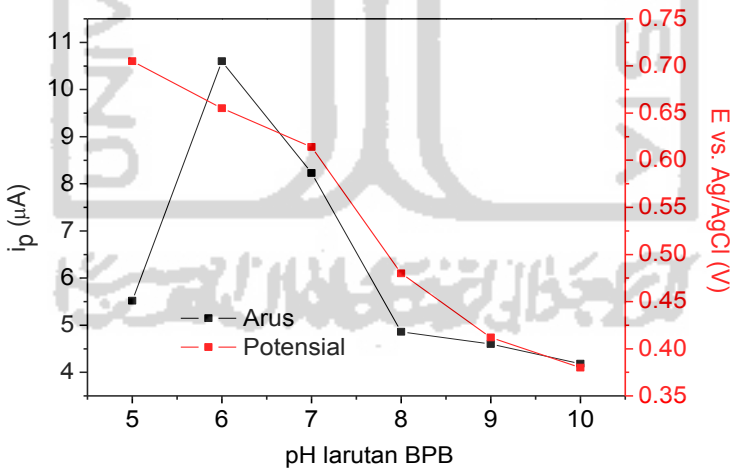
4.3 Optimasi pH larutan bisphenol-B

Selain optimasi komposisi TiO_2 dilakukan juga pengoptimasian terhadap larutan pH bisphenol-B. Tujuan dilakukan optimasi pH ini untuk mengetahui tingkat derajat keasaman maksimum dari larutan bisphenol-B berada pada rentang pH asam atau basa. Larutan penyangga fosfat dicampurkan dengan bisphenol-B

berfungsi untuk mempertahankan nilai pH dari adanya penambahan asam atau basa atau juga pengenceran. Larutan penyangga fosfat dibuat berasal dari campuran asam lemah dan garamnya yaitu Na_2HPO_4 dengan NaH_2PO_4. Arus puncak yang diperoleh diplotkan dengan masing-masing pH pengukur yang bervariasi pH 5-10.



Gambar 4.6 Voltammogram optimasi pH larutan bisphenol-B 0,2 mM menggunakan elektroda kerja EPK/TiO_2, elektroda pembantu platina dan elektroda pembanding Ag/AgCl (Scan rate 100 mV/S)



Gambar 4.7 Grafik hubungan arus dengan pH larutan bisphenol-B

Tabel 4.3 Optimasi pH larutan bisphenol-B

pH	i (µA)	E (V)
5	5,52	0,705
6	10,60	0,655
7	8,23	0,614
8	4,86	0,480
9	4,60	0,412
10	4,18	0,380

Optimasi pH larutan bisphenol-B dapat dilihat dari voltammogram yang dihasilkan pada Gambar 4.6 yaitu larutan bisphenol-B dapat berkerja secara maksimum pada pH 6 atau suasana asam, pada garis warna merah menunjukkan hasil arus yang paling tinggi dibandingkan garis berwarna lain. Gambar 4.7 menunjukkan adanya kenaikkan arus pada pH 6 dan kemudian pH selanjutnya mengalami penurutan puncak arus hingga pH 10 sedangkan Tabel 4.3 juga menunjukkan hasil optimasi pH larutan bisphenol-B yaitu pada pH 6 dengan kenaikan arus sekitar 10,60 µA lebih besar daripada pH lain dan potensial sebesar 0,655 V. Tingginya arus pada pH ini menunjukkan kondisi protonasi. Protonasi ditunjukkan dengan Gambar 4.8 yaitu adanya perubahan dari senyawa alkohol menjadi keton dengan melibatkan $2\bar{e}$ pada larutan bisphenol-B. Bisphenol-B yang ditunjukkan pada pH ini yaitu dalam keadaan bentuk ion yang bebas dan jumlah yang banyak berada pada permukaan elektroda pasta karbon serta memberikan respon arus yang tinggi.

Hubungan potensial dengan pH pada Gambar 4.7 secara teoritis dapat dilihat dari persamaan Hukum Nersnt dengan reaksi oksidasi bisphenol-B. Nilai teoritis yang diperoleh yaitu 0,05916 per unit pH. Hal ini menunjukkan bahwa elektron dan proton yang terlibat dalam reaksi elektrooksidasi bisphenol-B pada Gambar 4.8 mempunyai jumlah yang sama, berarti elektroda mendekati nilai dari faktor Hukum Nersnt.



Gambar 4. 8 Reaksi elektrooksidasi dari senyawa bisphenol-B

4.4 Validasi Metode

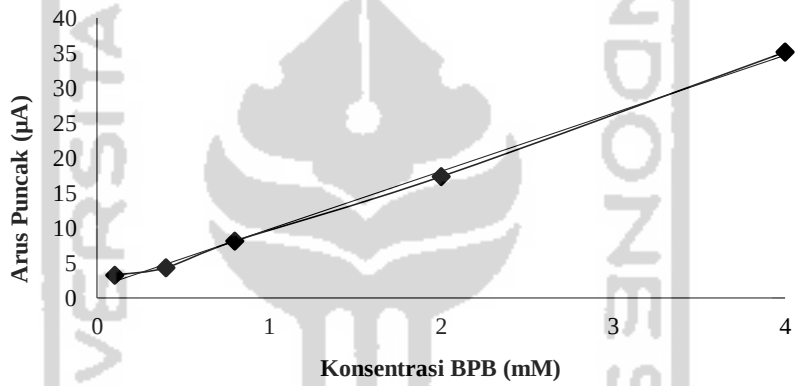
4.4.1 Linearitas

Linearitas dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui adanya hubungan kelinearitasan atau mengetahui kamampuan standar dalam mendeteksi analit yang terdapat pada contoh uji. Linearitas dilakukan dengan cara mengukur arus puncak dari deret standar bisphenol-B pH 6 yang telah dibuat. Tabel 4.4 merupakan data

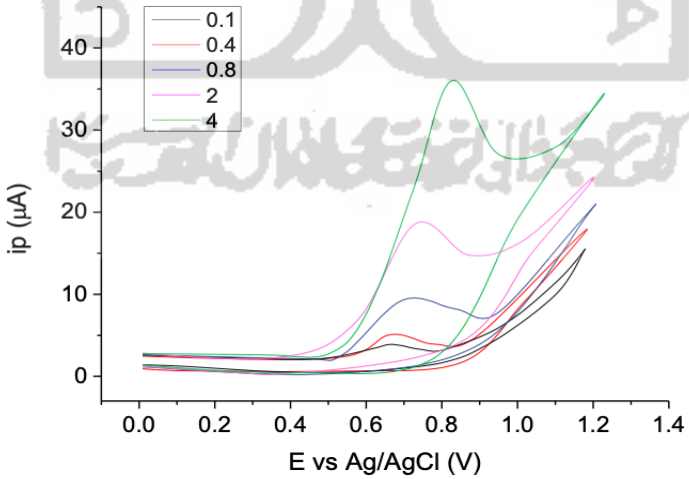
hasil pengujian yang dapat digunakan untuk penentuan linearitas sehingga memperoleh persamaan yang y = ax + b, x merupakan konsentrasi, a sebagai slope dan b sebagai intersep.

Tabel 4.4 Data penentuan linearitas bisphenol-B

C (mM)	ip (uA)
0,1	3,24
0,4	4,32
0,8	8,12
2	17,34
4	35,12



Gambar 4.9 Grafik hubungan konsentrasi BPB dengan arus puncak



Gambar 4.10 Voltammogram linearitas bisphenol-B dengan larutan penyangga pH 6 menggunakan elektroda kerja EPK/TiO_2, elektroda pembantu platina dan elektroda pembanding Ag/AgCl (Scan rate 100 mV/S)

Linearitas dapat ditentukan dengan cara kurva kalibrasi yang menunjukkan hubungan antara respon dengan konsentrasi larutan standar. Sumbu x merupakan konsentrasi bisphenol-B dan sumbu y sebagai respon pengujian atau arus puncak yang dihasilakan. Grafik yang diperoleh dari penentuan linearitas dapat dilihat pada Gambar 4.9 dengan persamaan y = 8,2962 x + 1,5154 dan R^2 yaitu 0,9965 serta r = 0,9982. Hubungan liniearitas dapat diketahui menggunakan koefisien korelasi (r) terhadap analisis regresi linear. Hubungan yang linear apabila nilai r yaitu +1 atau -1 tergantung dari arah garis (Harmita, 2004). Berdasarkan hasil perhitungan nilai koefisien korelasi (r) yang diperoleh yaitu 0,9982 artinya metode pengujian ini memiliki hubungan liniear yang baik terhadap pengujian bisphenol-B dalam plastik yang termodifikasi TiO_2 karena r mendekati 1. Nilai koefisien korelasi menunjukkan dari adanya hubungan dari kedua data yang memberikan pengaruh yaitu grafik yang dihasilkan berbanding lurus semakin besar konsentrasi larutan maka nilai arusnya meningkat sedangkan nilai koefisien determinasi menunjukkan keragaman dari variabel y pada grafik. Hasil voltammogram dari penentuan linearitas ditunjukkan oleh Gambar 4.10.

4.4.2 Batas Deteksi dan Batas Kuantitas

Batas deteksi (*Limit of Detection*) merupakan konsentrasi atau jumlah terkecil dari analit terhadap sampel yang dapat dideteksi, tetapi tidak memerlukan kuantisasi sedangkan batas kuantitas (*Limit of Quantitation*) yaitu konsentrasi atau jumlah terkecil dari analit yang dapat ditentukan dengan tingkat presisi dan akurasi (Yulia, 2010).

Penentuan batas deteksi dan batas kuantitas dapat dilakukan dengan tiga cara yaitu *signal to noise*, penentuan blanko dan kurva kalibrasi. Pengujian ini menggunakan cara kurva kalibrasi linear bahwa respon dari instrumen sumbu y memiliki hubungan linear dengan konsentrasi standar pada sumbu x yang dinyatakan melalui persamaan y = ax + b (Riyanto, 2014).

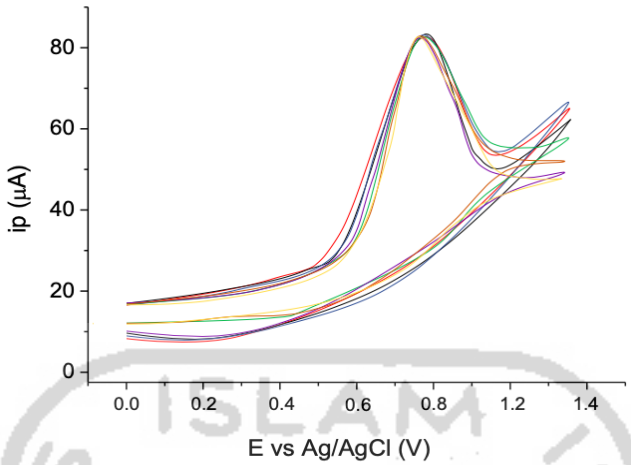
Tabel 4.5 Data dari penentuan batas deteksi dan batas kuantitas

C (mM)	ip (uA)
0,1	3,24
0,4	4,32
0,8	8,12
2	17,34
4	35,12
LOD	**0,1809 mM**
LOQ	**0,6030 mM**

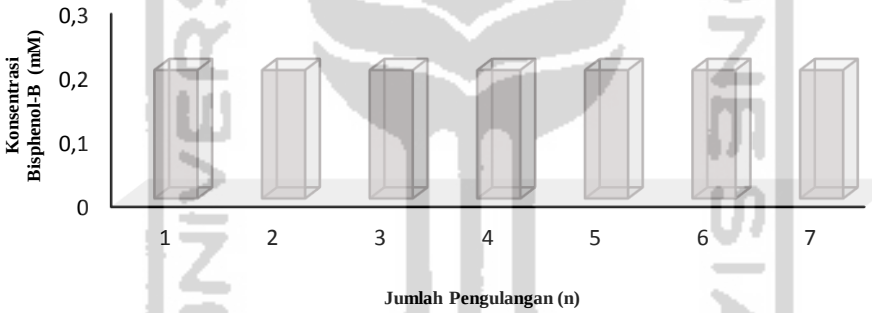
Batas deteksi diperoleh tiga kali dari simpangan baku intersep yang dibagi dengan kemiringan garis atau slope. Nilai simpangan baku intersep yang diperoleh yaitu 0,50033 dengan persamaan y = 8,2962 x + 1,5154. Sedangkan batas kuantitas diperoleh dengan sepuluh kali simpangan baku intersep dibagi kemiringan garis. Berdasarkan hasil perhitungan Tabel 4.4 nilai batas deteksi diperoleh yaitu 0,1809 mM yang merupakan jumlah terkecil yang dapat dideteksi dengan alat tersebut dan batas kuantitas yaitu sebesar 0,6030 mM nilai kuantitas ini menunjukkan nilai terkecil yang dapat memenuhi kriteria dari akurasi dan presisi. Nilai ini dihitung melalui penggunaan regresi liniear dari kurva kalibrasi. Kedua nilai yang diperoleh adalah batas terkecil yang dideteksi. Nilai konsentrasi sampel yaitu sekitar 0,04 mM yang artinya bahwa konsentrasi sampel lebih kecil dari nilai batas deteksi dan batas kuantitas, tetapi nilai batas deteksi dan kuantitas ini masih dapat diperkecil hal tersebut dibuktikan dengan puncak arus yang terukur masih besar.

4.4.3 Keterulangan (*Repeatability*)

Elektroda pasta karbon yang dimodifikasi TiO_2 dilakukan penentuan keterulangan atau *Repeatability* yang dengan cara mengukur arus terhadap larutan standar bisphenol-B dalam penyangga fosfat pH 6 sehingga, memperoleh hasil voltammogram yang dapat dilihat pada Gambar 4.11 dengan arus puncak yang dihasilkan hampir sama untuk tujuh kali pengulangan. Pengujian yang dilakukan ini merupakan presisi *Repeatability* karena dilaksanakan pada hari, analis, peralatan, pelarut laboratorium yang sama dan dalam interval waktu yang pendek.



Gambar 4.11 Voltammogram *Repeatability* bisphenol-B 0,2 mM dengan larutan penyangga pH 6 menggunakan elektroda kerja EPK/TiO_2, elektroda pembantu platina dan elektroda pembanding Ag/AgCl (Scan rate 100 mV/S)



Gambar 4.12 Diagram pengukuran *Repeatability*

Tabel 4.6 Data penentuan *Repeatability*

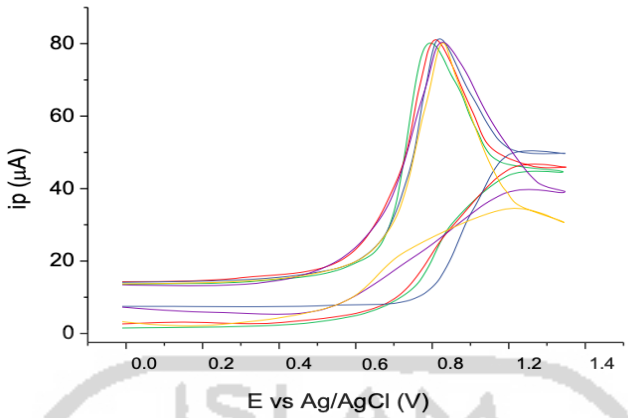
Pengulangan	Arus Puncak(µA)
1	80,98
2	80,95
3	80,92
4	80,95
5	80,97
6	80,98
7	80,97
Rata-rata	**80,96**
SD	**0,0216**
RSD (%)	**0,02**
2/3 CV Horwitz	**3,30**

Gambar 4.12 menunjukkan diagram pengukuran *Repeatability* hasil elektroda pasta karbon termodifikasi TiO_2. Nilai standar deviasi (SD) dan nilai persen *relative standard deviation* (%RSD) dapat ditentukan dari respon terukur yaitu arus yang dilakukan tujuh kali pengulangan. Nilai %RSD yang diperoleh dari nilai SD dibagi dengan rata-rata arus pengukuran dikalikan 100%. Berdasarkan Tabel 4.6 diperoleh nilai %RSD sebesar 0,02% dan 2/3 CV Horwitz yaitu 3,3. Nilai %RSD yang diperoleh menyatakan tingkat ketelitian. Hasil perhitungan menunjukkan bahwa RSD < 2/3 CV Horwitz yang artinya metode pengujian ini dapat dikatakan baik karena memenuhi persyaratan keberterimaan dari *repeatability* yaitu %RSD < 2/3 CV Horwitz (Lesti dkk, 2011). Metode pengujian ini memiliki hasil keterulangan yang baik untuk pengujian bisphenol-B dalam plastik klip.

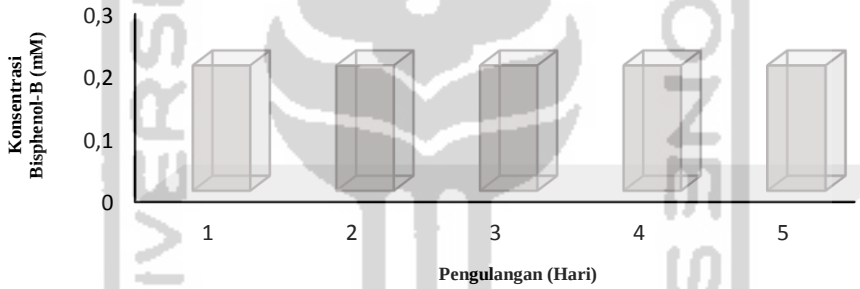
Penentuan presisi dapat dipengaruhi oleh kesalahan acak (*random error*) seperti ketidakpastian instrumen, variasi suhu atau pereaksi, keragaman teknik dan operator yang berbeda. Kesalahan acak merupakan kesalahan yang dapat terjadi dalam pengukuran karena adanya gangguan dan perbedaan kondisi saat pengukuran sehingga menghasilkan angka yang berbeda. Faktor kesalahan ini dapat dikurangi dengan melakukan pengulangan pengukuran (Riyanto,2014).

4.4.4 Ketertiruan (*Reproducibility)*

Selain menentukan presisi *Repeatability*, dilakukan juga penentuan presisi ketertiruan atau *Reproducibility* terhadap elektroda yang telah dimodifikasi TiO_2. *Reproducibility* dapat dilaksanakan pada hari yang berbeda dengan skala waktu lama. Hasil voltammogram dari *Repeatability* ditunjukkan oleh Gambar 4.13 untuk lima kali pengulangan.



Gambar 4.13 Voltammogram *Reproducibility* bisphenol-B 0,2 mM dengan larutan penyangga pH 6 menggunakan elektroda kerja EPK/TiO_2, elektroda pembantu platina dan elektroda pembanding Ag/AgCl (Scan rate 100 mV/S)



Gambar 4.14 Diagram pengukuran *Reproducibility*

Tabel 4.7 Data penentuan *Reproducibility*

Pengulangan (Hari)	Ip (µA)
1	80,97
2	81,58
3	82,01
4	80,56
5	80,9
Rata-rata	**81,204**
SD	**0,5815**
RSD (%)	**0,71**
CV Horwitz	**4,95**

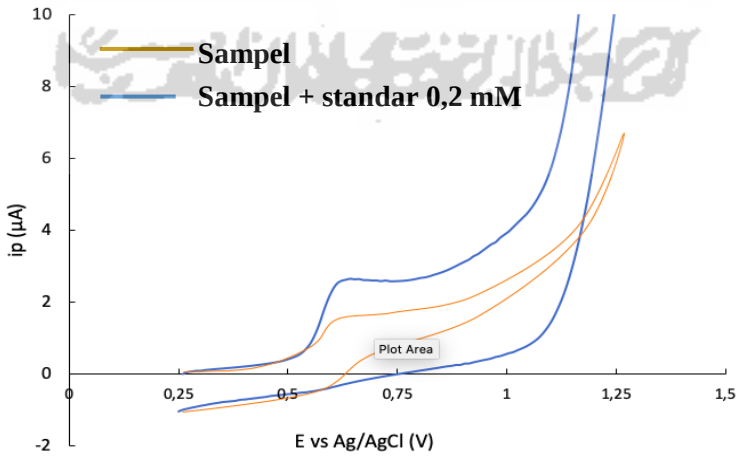
Gambar 4.14 menunjukkan digram dari pengukuran *reproducibility* yang menghasilkan respon arus yang tidak begitu beda jauh sedangkan untuk hasil perhitungan dapat dilihat pada Tabel 4.7 nilai arus yang dihasilkan berkisar antara 80,56 µA sampai 82,01 µA dengan rata-rata 81,204 µA. Nilai arus yang

diperoleh digunakan untuk menentukan nilai standar deviasi (SD). Nilai standar deviasi yang diperoleh yaitu 0,5815. Nilai ini digunakan dalam penentuan persen *relative standard deviation* (%RSD) dan dibandingkan dengan *coefficien variation* (CV). Hasil dari penentuan *reproducibility* dengan pengulangan selama lima hari memperoleh RSD sebesar 0,71% dan CV Horwitz yaitu 4,95 atau RSD < CV Horwitz. Nilai Semakin kecil nilai %RSD yang diperoleh maka semakin tinggi tingkat ketelitiannya. Metode dari pengujian bisphenol-B dalam plastik untuk ketertiruannya dapat dikatakan baik karena memenuhi syarat keberterimaan *reproducibility* yaitu RSD < CV Horwitz (Lesti dkk, 2011).

4.4.5 Akurasi

Akurasi dilakukan untuk mengetahui kedekatan dari hasil analisis terhadap nilai yang sebenarnya. Semakin dekat nilai nilai yang diperoleh dengan sampel yang sebenarnya maka semakin akurat metode tersebut. Akurasi dilakukan dengan cara penambahan larutan standar dalam sampel atau *spike* dengan penambahan larutan standar yaitu sebanyak 5 mL.

Konsentrasi sampel yang ditambahkan tidak melewati batas dari rentang kerja tertinggi. Konsentrasi yang ditambahkan pada pengujian tidak boleh melebihi atau harus berada pada rentang regresi linear kurva kalibrasi yang digunakan. Larutan standar yang ditambahkan memiliki kemurnian tinggi dan kelarutan hampir sama dengan sampel (Riyanto, 2014).



Gambar 4.15 Voltammogram penentuan akurasi dengan standar bisphenol-B 0,2 mM menggunakan elektroda kerja EPK/TiO_2, elektroda pembantu platina dan elektroda pembanding Ag/AgCl (Scan rate 100 mV/S)

Tabel 4.8 Data hasil akurasi

C (mM)	ip (uA)
0,1	3,24
0,4	4,32
0,8	8,12
2	17,34
4	35,12
8	71,35
10	80,87
Sampel	1,86
Sampel + standar 0,2 mM	3,58
%*Recovery*	**104,75**

Gambar 4.15 menunjukkan voltammogram hubungan yang terjadi antara potensial dengan arus terhadap sampel dan sampel yang ditambahkan standar konsentrasi 0,2 mM. Tabel 4.8 merupakan data hasil akurasi yaitu sampel memiliki nilai arus yang lebih kecil yaitu sekitar 1,86 μA dibandingkan dengan sampel ditambah standar 0,2 mM sebesar 3,58 μA. Akurasi dapat dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (*recovery*) analit yang ditambahkan. Berdasarkan Tabel 4.8 yang diperoleh bahwa nilai *recovery* sebesar 104,75%. Nilai *recovery* yang diperoleh masuk ke dalam rentang persyaratan untuk penentuan *recovery* yang telah tetapkan yaitu sebesar 90-107%. Hasil penentuan nilai *recovery* untuk metode uji ini dapat digunakan untuk validasi bisphenol-B karena memiliki nilai akurasi yang baik.

BAB V
KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian penentuan bisphenol-B dalam plastik yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa:

1. Karakterisasi TiO_2 dilakukan dengan *X-ray Diffraction, Fourier Transform Infrared* dan *Scanning Electron Microscope* dengan hasil bahwa TiO_2 berbentuk seperti lingkaran yang ukurannya tidak sama, terdapat gugus O-H dan ikatan C=C, memiliki struktur fase *anatase* dan *rutile*.
2. Nilai pH optimasi dari larutan bisphenol-B yaitu pada larutan pH 6 dan optimasi komposisi TiO_2 ditunjukkan oleh komposisi 10 mg.
3. Metode yang digunakan merupakan metode yang telah dikembangkan sehingga dilakukan validasi dengan parameter linearitas, LOD, LOQ, akurasi, presisi *repeatability* dan *reproducibility*. Nilai korelasi berdasarkan grafik diperoleh yaitu 0,9982. Nilai LOD dan LOQ berturut-turut sebesar 0,1809 mM serta 0,6030 mM. Nilai presisi *repeatability* RSD sebesar 0,02% dengan 2/3 CV Horwitz yaitu 3,30 sedangkan *reproducibility* RSD yang diperoleh 0,71% dan untuk CV Horwitz yaitu 4,95. Nilai akurasi yang diperoleh yaitu 104,75%.
4. Hasil validasi yang diperoleh menunjukkan bahwa metode ini dapat digunakan untuk penentuan bisphenol-B dalam plastik klip dengan hasil yang sesuai.

5.2 Saran

Saran yang dapat diberikan untuk penelitian ini yaitu dilakukannya pengujian perbandingan dengan metode lain terkait pengujian bisphenol-B.

DAFTAR PUSTAKA

Abdullah, M., dan Khairurrijal, 2008, *Nanosains & Nanoteknologi (Karakterisasi Nanomaterial)*, Vol 2, No 1, ISSN: 1979-0880.

Adhitya, E., Ari, H., Suharyana, 2013, *Sintesa Titanium Dioxide (TiO_2) untuk Dye-Sensitized Solar Cell dengan Antosianin Bunga Rosella (Hibiscus Sabdariffa)*, Vol 3, No 2, ISSN: 2089-0133.

Ahmed, J., 2017, Efficient Bisphenol A Detection Based on The Ternary Metal Oxide, *Electrochim*., 246, 597-605.

Azmi, Z., 2016, *Sistem Penghitung pH Air pada Tambak Ikan Berbasis Mikrokontroller*, Jurnal Ilmiah Saintikom, Vol 15, No 2, ISSN 1978-6603.

Castro, A., Nunes, M., Carvalho, P., Costa, F., Florencio, M., 2008, Syntesis of Anatase TiO_2 Nanoparticles With High Temperature Stability and Photocatalytic Activity, *Solid State Science 10 (602-606)*, Elsevier: Portugal.

Chil, J., 2019, Carbon Nanotubes-Ionic Liquid Gel, Characterization and Application to Pseudoephedine, Jurnal of the chilean chemical society, *Chem, Soc.*, 64, 0717-9707.

Cunha, S., dan Fernandes, J., 2013, Assessment of BPA and BPB in Canned Vegetables and Fruits by Gas Chromatography-Mass Spectrometry After QuEchERs and Dispersive Liquid-Liquid Microextraction, *Food* Control., 33, 549-555.

Cutress, I. dan Richard, G., 2011, How Many Molecules Are Required to Measure a Cyclic Voltammogram, *Chemical Physics Letters.*, 508, 306-313.

Deng, P., Xu, Z. dan Kuang, Y., 2014, Electrochemical Determination of Bisphenol A in Plastic Bottled Drinking Water and Canned Beverages Using a Molecularly Imprinted Chitosan-Graphene Composite Film Modified Elektrode, *Food Chemistry.*, 157, 490-497.

Eliyana, A., dan Toto, W., 2017, *Karakterisasi FTIR pada Studi Awal Penumbuhan CNT dengan Prekursor Nanokatalis Ag dengan Metode HWC-VHF-PECVD*, Vol 13, No 2, 39-43.

Grumetto, L., Montesano, Seccia, S., Albrizios., Barbato, F., 2008, Determination of Bisphenol A and Bisphenol B Residues In Canned Peeled Tomatoes by Reversed-Phase Liquid Chomatography, *Journal of Agricultural Food Chemistry.*, 56, 10633-10637.

Harmita, 2004, *Petunjuk Pelaksanaan Validasi Metode dan Cara Perhitungannya*, Vol 1, No 3, Hlm 117-135.

Hoffman, M., Scot, T., Wonyong, C., Detlef, W., 1995, *Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis*, 95, 69-96..

Lestari, P., Zuhdi , M., dan Linda, M., 2011, *Verifikasi Metode Uji Total Reducing Sugar ICUMSA GS4/3-7*, Malang: Universitas Tribhuwana Tunggadewi.

Moengi, P., 2009, *Optimasi*, Jakarta: Universitas Trisakti.

Mulyani, R., Buchari, Indra, N., Ciptati, 2012, *Studi Voltammetri Siklik Sodium Dedocyl Benzen Sulfonat dalam Berbagai Elektroda dan Elektrolit Pendukung*, Jurnal Teknik Pengelolaan Limbah, Vol 15, No 1, ISSN 1410-9565.

Nasiri, S., Suyatma, N., Warsiki, E., 2009, *Pedoman Uji Migrasi Kemasan Pangan*, Jakarta: BPOM RI.

Nasution, N., dan Aida, F., 2018, *Sintesis Nanopartikel TiO_2 Fasa Rutile dengan Metode Kopresipitasi*, Vol 2, No 2, Hal 18-25.

Pang, Q., Lingxue, M., Zhiwei, L., Yanru, L., Guanyong, L., Ruifang, F., 2019, Neurotoxicity of BPA, BPS, and BPB For The Hippocampal Cell Line, *Chemosphere*., 226, 545-552.

Puspita, F., 2019, *Modifikasi Elektroda Pasta Karbon Menggunakan Poli (Asam Glutamat) untuk Penentuan Bisphenol-A dan Bisphenol-B Secara Voltammetri*. Bandung: Institut Teknologi Bandung.

Riyanto, 2013, *Elektrokimia dan Aplikasinya*, Yogyakarta: Graha Ilmu.

Riyanto, 2014, *Validasi dan Verifikasi Metode Uji Sesuai dengan ISO/IEC 17025 Laboratorium Pengujian dan Kalibrasi*, Yogyakarta: Deepublish.

Schmidt, J., Kotnik, P., Trontelj, J., Knez, Z., Masic, L., 20013, Bioactivation of Bisphenol A and Its Analogs (BPF, BPAF, BPZ and DMBPA) in Human Liver Microsomes, *Toxicol*., 27, 1267-1276.

Setiabudi, A., Rifan, H., Ahmad, M., 2012, *Karakterisasi Material*, Bandung: UPI PRESS.

Skoog, D. dan Leasy, J., 1992, *Prisiple of Instrumental Analysis*, 4th Ed, London: Saunders College Publishing.

Smestad, G., dan Michael, G., 1998, Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology, A Natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter, *Jurnal of Chemical Education*., 75, 752-756.

Syarief, R., Sassya, S., Istyana, 1989, *Teknologi Pengemasan Pangan*, Bogor: PAU Pangan dan Gizi IPB.

Usman, A., Shoeb, I., Masood, A., 2019, *Occurrence, Toxicity and Endocrine Disrupting Potential of Bisphenol-B And Bisphenol-F*, 312, 222-227.

Wang, J., 2000, *Analytical Electrochemisty*, 2nd Ed, Wiley-VCH, New York ISBN: 0-471-22823-0 (Electronic).

Wang, Q., Geiger, A., Frias, R., Golden, T., 2000, An Introduction to Electrohemistry For Ungraduates Detection of Vitamin C (Ascobic Acid), *Chem Educ*., 5:2.

Wang, X., Yana, L., Jin, X., Zhang, L., 2014, Electrochemical Determination of Estrogenic Compound Bisphenol F in Food Pacaging Using Carboxyl Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon, *Food Chem*., 157, 464-469.

Wijaya, L., 2008, *Modifikasi elektroda Dengan Nano Partikel Emas dan Aplikasinya Sebagai Sensor*, UI: Departemen Kimia FMIPA.

Winarno, 1994, *Sterilisasi Komersial Produk-produk*, Jakarta: gramedia.

Xing, Y., Guanlan, W., Ying, M., Yangyang, Y., Xing, Y., Xiaolin, Z., 2019, Electrochemical Detection of Bisphenol B Based on Poly (Prussian Blue)/Carboxylated Multiwalled Carbon Nanotubes Composite Modified Electrode, *Journal Pre-Proof*., Reference Measur, 106940.

Yulia, 2010, *Validasi Metode*, Bandung: Pusat Penelitian Kimia LIPI.

LAMPIRAN

Lampiran 1. Pembuatan larutan NaOH 0,1 M

$$M = \frac{\text{massa (g)}}{\text{Bobot molekul } \left({}^{g}/_{mol}\right) \text{x volume (L)}}$$

$$0{,}1\ {}^{mol}/_{L} = \frac{\text{massa}}{40\ {}^{g}/_{mol}\ \text{x } 100\ \text{mL x } \frac{L}{1000\text{mL}}}$$

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

Lampiran 2. Pembuatan larutan HCl 0,1 M

$$\rho\ \text{HCl pekat} = 1{,}19\ {}^{kg}/_{L}$$

$$\text{artinya dalam 1 L mengandung } \rho\ \text{HCl pekat} = 1{,}19\ {}^{kg}/_{L}\ \text{x } 1\ \text{L}$$

$$= 1{,}19\ \text{kg}$$

$$= 1190\ \text{gram}$$

$$\text{kemurnian HCl} = 37\ \%\ {}^{b}/_{b}$$

$$\text{massa HCl} = 37\ \%\ \text{x } 1190\ \text{g}$$

$$= 440{,}3\ \text{gram}$$

$$M = \frac{\text{massa (g)}}{\text{Bobot molekul } \left({}^{g}/_{mol}\right) \text{x volume (L)}}$$

$$M = \frac{440{,}3\ \text{g}}{36{,}5\ {}^{g}/_{mol}\ \text{x } 1\ \text{L}}$$

$$= 12{,}06\ {}^{mol}/_{L}$$

$$V1 \text{ x } M1 = V2 \text{ x } M2$$

$$100\ \text{mL x } 0{,}1\ {}^{mol}/_{L} = V2 \text{ x } 12{,}06\ {}^{mol}/_{L}$$

$$= 0{,}8\ \text{mL}$$

Lampiran 3. Pembuatan larutan penyangga pH 7

$$pH = pKa + \log \frac{G}{A}$$

$$pH = pKa + \log \frac{Na2HPO4.2H2O\ (a)}{NaH2PO4.H2O\ (b)}$$

$$7 = 7{,}20 + \log \frac{a}{b}$$

$$\text{antilog } -0{,}2 = \frac{a}{b} \rightarrow \frac{0{,}6301}{1}$$

$$\%\ a = \frac{0{,}6301}{1{,}6301} \times 100\% = 38{,}65\%$$

$$\%\ b = \frac{1}{0{,}6301} \times 100\% = 61{,}34\%$$

massa = % x volume x bobot molekul

a = 38,65 % x 0,1 L x 178 g/mol

$a = 6{,}8797\ {}^{g}/_{L}$

b = 61,34 % x 0,1 L x 138 g/mol

$b = 8{,}4649\ {}^{g}/_{L}$

Larutan dibuat sebanyak 500 mL

$$a = 6{,}8797\ {}^{g}/_{L} \times \frac{500\ \text{mL}}{1000\ \text{L/mL}}$$

a = 3,4398 gram

$$b = 6{,}8797\ {}^{g}/_{L} \times \frac{500\ \text{mL}}{1000\ \text{L/mL}}$$

b = 4,2324 gram

Lampiran 4. Pembuatan larutan induk bisphenol-B

$$M = \frac{\text{massa (g)}}{\text{Bobot molekul } \left({}^{g}/_{\text{mol}}\right) \text{x volume (L)}}$$

$$10\text{x}10\text{-}3\ \text{mol/L} = \frac{\text{masssa}}{242{,}31\ {}^{g}/_{\text{mol}} \times 50\ \text{mL} \times \frac{\text{L}}{1000\text{mL}}}$$

= 0,1211 gram

Lampiran 5. Penentuan pH optimasi

Persamaan y = -0,0711x + 1,0741

$$\text{Esel} = E^{0} - \frac{0{,}05916}{n} \log \frac{(\text{BPB})r}{(\text{BPB})o + (H^{+})^{2}}$$

$$\text{Esel} = E^{0} - \frac{0{,}05916}{2} \log \frac{(\text{BPB})r}{(\text{BPB})o + (H^{+})^{2}}$$

$$\text{Esel} = E^{0} - \frac{0{,}05916}{2} \log (\text{BPB})r + \frac{0{,}05916}{2} \log (\text{BPB})o\ (H^{+})$$

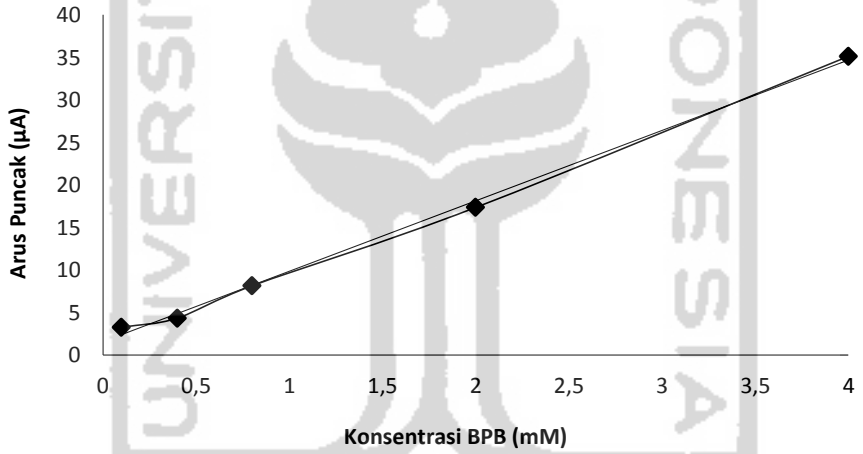
$$Esel = K - \frac{0{,}05916}{2} \; 2 \log (BPB)o$$

$$Esel = K + \; 0{,}05916 \; \; 2 \log (BPB)o$$

$$Esel = K - \; 0{,}05916 \; (pH)$$

Lampiran 6. Linearitas

C (mM)	ip (uA)
0,1	3,24
0,4	4,32
0,8	8,12
2	17,34
4	35,12



Persamaan yang diperoleh :

$y = 8{,}2962 \; x + 1{,}5154$

$R^2 = 0{,}9965$

$r = 0{,}9982$

Lampiran 7. LOD dan LOQ

Persamaan $y = 8{,}2962 \; x + 1{,}5154$

$S \, x/y = 0{,}50033$

Slope = 8,2962

Intersep = 1,5154

$$LOD = \frac{3 \; x \; S \, x/y}{slope}$$

$$= \frac{3 \times 0{,}50033}{8{,}2962}$$
$$= 0{,}1809$$

$$LOQ = \frac{10 \times S\ x/y}{slope}$$
$$= \frac{10 \times 0{,}50033}{8{,}2962}$$
$$= 0{,}6030$$

Lampiran 8. Keterulangan (*Repeatability*)

Pengulangan	**Konsentrasi (mM)**	**Arus Puncak (µA)**	**X - $\bar{X}$**	**(X - $\bar{X}$)2**
1	0,2	80,98	0,02	0,0004
2	0,2	80,95	-0,01	0,0001
3	0,2	80,92	-0,04	0,0016
4	0,2	80,95	-0,01	0,0001
5	0,2	80,97	0,01	1E-04
6	0,2	80,98	0,02	0,0004
7	0,2	80,97	0,01	1E-04
Rata-rata		**80,96**		∑= 0,0028
Sd	**0,0216**			
Rsd (%)	**0,02**			
2/3 Cv Horwitz	**3,3**			

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n-1}}$$

$$SD = \sqrt{\frac{0{,}0028}{7-1}}$$

$$= 0{,}0216$$

$$RSD = \frac{0{,}0216}{80{,}96} \times 100$$

$$= 0{,}02\ \%$$

Perhitungan log C

$$BPB\ 10\ mM = 10 \times 10^{-3}\ M$$
$$= 10 \times 10^{-3}\ \ mol/_{L}$$

$$= \frac{10 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 242 \ {}^{g}/_{mol}}{L}$$

$$= \frac{2{,}42 \text{ g}}{L}$$

$$= \frac{2{,}42 \text{ g}}{1000 \text{ mL}} \times 100 \text{ mL}$$

$$= 0{,}242\%$$

$$= \frac{0{,}242}{100}$$

$$C = 0{,}00242$$

$$\text{Log } C = 0{,}00242$$

$$\text{Log } C = -2{,}616184634$$

$$\text{CV Horwitz} = 2^{1-0{,}5 \log C}$$

$$\text{CV Horwitz} = 2^{1-0{,}5\ (-2{,}616184634)}$$

$$\text{CV Horwitz} = 2^{1-(-1{,}308092317)}$$

$$\text{CV Horwitz} = 4{,}95$$

$${}^{2}/_{3} \text{ CV Horwitz} = 3{,}30$$

Lampiran 9. Ketertiruan (*Reproducibility*)

Reproducibility	**Ip (uA)**	**X - $\bar{X}$**	**(X - $\bar{X}$)^2**
1	80,97	-0,234	0,054756
2	81,58	0,376	0,141376
3	82,01	0,806	0,649636
4	80,56	-0,644	0,414736
5	80,9	-0,304	0,092416
Rata-rata	**81,204**		$\sum$ = 1,35292
SD	**0,5815**		
RSD	**0,71**		
CV Horwitz	**4,95**		

$$SD = \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n-1}}$$

$$SD = \sqrt{\frac{1{,}35292}{5-1}}$$

$$= 0{,}5815$$

$$\text{RSD} = \frac{0{,}5815}{81{,}204} \times 100$$

$$= 0{,}71\ \%$$

$$\text{CV Horwitz} = 2^{1-0{,}5 \log C}$$

$$\text{CV Horwitz} = 2^{1 - 0{,}5\ (-2{,}616184634)}$$

$$\text{CV Horwitz} = 2^{1-(-1{,}308092317)}$$

$$\text{CV Horwitz} = 4{,}95$$

Lampiran 10. Akurasi

C (mM)	ip (uA)
0,1	3,24
0,4	4,32
0,8	8,12
2	17,34
4	35,12
8	71,35
10	80,87
Sampel	1,86
Sampel + standar 0,2 mM	3,58

$$y = 8{,}2122\ x + 1{,}7987$$

Penentuan konsentrasi sampel + standar :

$$C1 = \frac{Y - \text{Intersep}}{\text{Slope}}$$

$$C1 = \frac{3{,}58 - 1{,}7987}{8{,}2122}$$

$$= 0{,}2169\ \text{mM}$$

Penentuan konsentrasi sampel :

$$C2 = \frac{Y - \text{Intersep}}{\text{Slope}}$$

$$C2 = \frac{1{,}86 - 1{,}7987}{8{,}2122}$$

$$= 0{,}0074 \text{ mM}$$

$$\% R = \frac{C1 - C2}{C3} \times 100$$

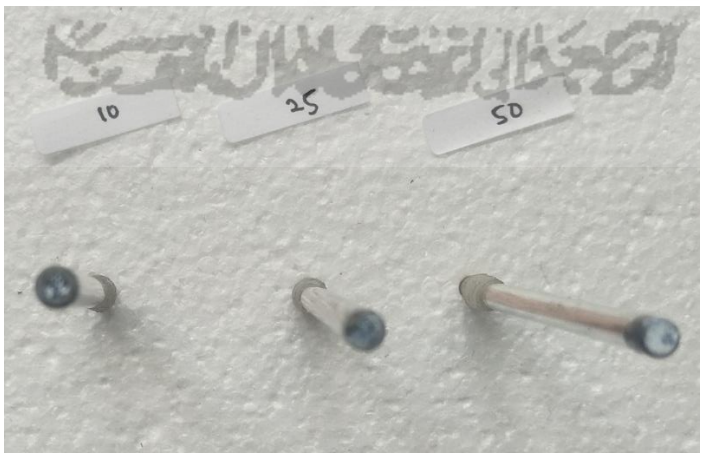
$$= \frac{0{,}2169 \text{ mM} - 0{,}0074 \text{ mM}}{0{,}2 \text{ mM}} \times 100\%$$

$$= 104{,}75\%$$

Lampiran 11. Gambar bagian eleketroda kerja, elektroda pendukung dan elektroda pembantu.



Lampiran 12. Elektroda kerja berbasis EPK/TiO_2



Lambiran 13. Tabel JCPDS perbandingan puncak TiO_2

Posisi Puncak 2^0 JCPDS					
Sampel	Anatase	Rutile	h	k	l
25,3508	25,325	-	1	0	1
27,5012	-	27,434	1	1	0
37,8528	37,841	-	0	0	4
41,3034	-	41,237	1	1	1
48,1045	48,074	-	2	0	0
54,4055	-	54,317	4	8	0
55,1056	55,106	-	2	1	1
56,7058	-	56,622	2	0	0
62,8068	62,750	-	2	0	4
64,1070	-	64,043	3	1	0
69,0578	-	68,999	3	0	1
69,8579	70,346	-	2	2	0
75,1588	75,129	-	2	1	5

Lampiran 14. Tabel bilangan gelombang penentuan gugus fungsi

Bilangan Gelombang (V,Cm^{-1})	Jenis Ikatan
3750-3000	Regang O-H, N-H
3000-2700	Regang -CH3, -CH2-, C-H, C-H aldehid
2400-2100	Regang -C≡C-, C≡N
1900-1650	Regang C=O (asam, aldehid, keton, amida, ester, anhidrida)
1675-1500	Regang C=C (aromatik dan alifatik), C=N
1475-1300	C-H bending
1000-650	C=C-H, Ar-H bending