

**MODIFIKASI ELEKTRODA GRAFENA/POLIMELAMIN  
SEBAGAI SENSOR VOLTAMMETRI HIDROKUINON**

**SKRIPSI**



KK C  
MPK. (2/19  
Zul  
m

**MUTIA ANI ZULFARIDA**

**PROGRAM STUDI S-1 KIMIA  
DEPARTEMEN KIMIA  
FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI  
UNIVERSITAS AIRLANGGA  
2019**

**MODIFIKASI ELEKTRODA GRAFENA/POLIMELAMIN SEBAGAI  
SENSOR VOLTAMMETRI HIDROKUIKON**

**SKRIPSI**

**Sebagai Salah Satu Syarat untuk Memperoleh  
Gelar Sarjana Sains Bidang Kimia  
pada Fakultas Sains dan Teknologi  
Universitas Airlangga**

Oleh :

**Mutia Ani Zulfarida**

**081511533078**

**Tanggal Lulus :**

**05 Agustus 2019**

Disetujui oleh :

Pembimbing I,



**Dr. Muji Harsini, M.Si.**

**NIP. 196405021989032002**

Pembimbing II,



**Dr. Pratiwi Pudjiastuti, M.Si.**

**NIP. 196102051986012001**

**LEMBAR PENGESAHAN NASKAH SKRIPSI**

Judul : Modifikasi Elektroda Grafena/Polimelamin Sebagai  
Sensor Voltammetri Hidrokuinon  
Penyusun : Mutia Ani Zulfarida  
NIM : 081511533078  
Pembimbing I : Dr. Muji Harsini, M.Si.  
Pembimbing II : Dr. Pratiwi Pudjiastuti, M.Si.  
Tanggal Ujian : 22 Juli 2019

Disetujui oleh:



Pembimbing I,

Pembimbing II,

**Dr. Muji Harsini, M.Si.**  
NIP. 196405021989032002

**Dr. Pratiwi Pudjiastuti, M.Si.**  
NIP. 196102051986012001

Mengetahui,  
Ketua Departemen Kimia  
Fakultas Sains dan Teknologi  
Universitas Airlangga

**Dr. Purkan, M.Si.**  
NIP. 197211161997021001

## **PEDOMAN PENGGUNAAN SKRIPSI**

Skripsi ini tidak dipublikasikan, namun tersedia di perpustakaan dalam lingkungan Universitas Airlangga, diperkenankan untuk pakai sebagai referensi kepustakaan, tetapi pengutipan harus seizin penyusun dan harus menyebutkan sumber sesuai kebiasaan ilmiah.

**Dokumen skripsi ini merupakan hak milik Universitas Airlangga.**

## KATA PENGANTAR

Puji syukur kepada Allah SWT berkat rahmat, hidayah, dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan naskah skripsi dengan judul “**Modifikasi Elektroda Grafena/Polimelamin Sebagai Sensor Voltametri Hidrokuinon**”. Skripsi ini disusun sebagai salah satu syarat untuk menyelesaikan program Strata-1 Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Airlangga. Penulis menyadari bahwa skripsi ini dapat diselesaikan karena bantuan dari berbagai pihak oleh sebab itu pada kesempatan ini penulis ingin berterimah kasih kepada :

1. Dr. Muji Harsini, M.Si., selaku dosen pembimbing I yang telah memberi ide, arahan, dan bimbingan dalam penyusunan naskah skripsi.
2. Dr. Pratiwi Pudjiastuti, M.Si., selaku dosen pembimbing II yang telah memberikan bimbingan dan arahan dalam penyusunan naskah skripsi.
3. Drs. Sofijan Hadi M.Kes., selaku dosen wali yang telah memberi arahan dan saran selama perkuliahan.
4. Seluruh dosen dan tenaga kependidikan program studi Kimia Universitas Airlangga yang telah memberi ilmu bermanfaat.
5. Kedua orang tua yang telah memberikan motivasi, semangat, dan dukungan berupa doa agar penulis dapat menyelesaikan skripsi ini.
6. Saudara dan teman-teman seperjuangan Kimia angkatan 2015 yang telah membantu dan memberi semangat selama penyusunan skripsi.

Penulis menyadari bahwa penulisan naskah skripsi ini masih terdapat banyak kekurangan. Oleh sebab itu, kritik dan saran diharapkan demi menyempurnakan penulisan skripsi ini.

Surabaya, Juli 2019

Penulis

Mutia Ani Zulfarida

**Zulfarida, MA., 2019, Modifikasi Elektroda Grafena/Polimelamin Sebagai Sensor Voltammetri Hidrokuinon. Skripsi di bawah bimbingan Dr. Muji Harsini, M.Si dan Dr. Pratiwi Pudjiastuti, M.Si. Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Airlangga, Surabaya**

---

### ABSTRAK

Tujuan dari penelitian ini yaitu untuk mengembangkan elektroda grafena/polimelamin yang dapat digunakan sebagai sensor voltammetri hidrokuinon. Sintesis grafena dilakukan secara eksfoliasi elektrokimia dari grafit dalam larutan  $H_2SO_4$  menggunakan alat catu daya. Pelapisan polimelamin pada elektroda grafena dilakukan dalam campuran  $H_2SO_4$  dan melamin dengan metode voltammetri siklis (CV). Elektroda grafena/PM memiliki luas permukaan efektif yang lebih besar ( $0,5169\text{ cm}^2$ ) dibandingkan elektroda grafena tanpa modifikasi ( $0,2769\text{ cm}^2$ ). Hasil optimum pH dan laju pindai pada analisis HQ menggunakan elektroda termodifikasi terjadi pada pH 5 dan laju pindai  $100\text{ mV/s}$ . Selanjutnya dilakukan validasi metode menggunakan teknik voltammetri sapuan linier (LSV) pada larutan standar HQ  $1-10\text{ }\mu\text{M}$ . Hasil analisis yang diperoleh yaitu koefisien korelasi sebesar  $0,9899$ ; sensitivitas  $0,8009\text{ }\mu\text{A/}\mu\text{M}$ ; limit deteksi  $0,97\text{ }\mu\text{M}$ ; presisi antara  $1,0328\text{ }\%$  -  $8,0529\text{ }\%$ ; dan akurasi antara  $86,83\text{ }\%$ - $109,34\text{ }\%$ . Modifikasi elektroda grafena/PM untuk pengukuran hidrokuinon dan arbutin secara serentak menunjukkan selektifitas yang baik.

**Kata kunci :** *grafena, hidrokuinon, voltammetri*



Zulfarida, MA., 2019, **Modification of Graphene/Polymelamine Electrode as Voltammetry Hydroquinone Sensor**. This script is under guidance of Dr. Muji Harsini, M.Si and Dr. Pratiwi Pudjiastuti, M.Si. Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Airlangga University, Surabaya

---

### ABSTRACT

The purpose of this study is to develop a graphene/polymelamine electrode which can be used as voltammetry hydroquinone sensor. Graphene synthesis was carried out by electrochemical exfoliation of graphite in  $H_2SO_4$  solution using a power supply device. Polymelamine (PM) coating on graphene electrode was conducted in a mixture of  $H_2SO_4$  and melamine using the cyclic voltammetry (CV) method. Graphene/PM electrode has a larger effective surface area ( $0,5169 \text{ cm}^2$ ) than graphene electrode without modification ( $0,2769 \text{ cm}^2$ ). The optimum scan rate and pH were observed in the HQ analysis using a modified electrode of  $100 \text{ mV/s}$  at pH 5. Furthermore, method validation was carried out using linear sweep voltammetry (LSV) technique on standard solutions of HQ in range  $1\text{-}10 \text{ }\mu\text{M}$ . The results were achieved include correlation coefficient, sensitivity, limit detection were  $0,9899$ ;  $0,8009 \text{ }\mu\text{A}/\mu\text{M}$ ;  $0,97 \text{ }\mu\text{M}$ , respectively. The precision and accuracy had values in range  $1,0328\% - 8,0529\%$  and range  $86,83\% - 109,34\%$ . The modification of graphene/PM electrode for hydroquinone and arbutine simultaneous measurements exhibited of good selectivity.

**Keywords:** *graphene, hydroquinone, voltammetry*



## LEMBAR PERNYATAAN ORISINALITAS

Yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Mutia Ani Zulfarida  
NIM : 081511533078  
Program studi : Kimia  
Fakultas : Fakultas Sains dan Teknologi  
Jenjang : Sarjana (S1)



Menyatakan bahwa saya tidak melakukan kegiatan plagiat dalam penelitian skripsi saya yang berjudul :

### **MODIFIKASI ELEKTRODA GRAFENA/POLIMELAMIN SEBAGAI SENSOR VOLTAMMETRI HIDROKUIKON**

Apabila suatu saat nanti terbukti melakukan plagiat, maka saya akan menerima sanksi yang telah ditetapkan.

Demikian surat pernyataan ini saya buat dengan sebenar-benarnya.

Surabaya, Juli 2019

Penulis



Mutia Ani Zulfarida



## DAFTAR ISI

LEMBAR JUDUL .....	i
LEMBAR PERNYATAAN.....	ii
LEMBAR PENGESAHAN NASKAH SKRIPSI.....	iii
PEDOMAN PENGGUNAAN SKRIPSI .....	iv
KATA PENGANTAR .....	v
ABSTRAK .....	vi
ABSTRACT.....	vii
LEMBAR PERNYATAAN ORISINALITAS .....	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR TABEL.....	xii
DAFTAR GAMBAR.....	xiii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xv
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	3
1.4 Manfaat Penelitian.....	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA .....	4
2.1 Hidrokuinon.....	4
2.2 Voltammetri.....	5
2.2.1 Voltammetri Siklis.....	7
2.2.2 Voltammetri Sapuan Linier .....	8
2.3 Grafena .....	9
2.4 Polimelamin.....	9
BAB III METODE PENELITIAN .....	12
3.1 Tempat dan Waktu Pelaksanaan.....	12
3.2 Bahan dan Alat Penelitian .....	12
3.2.1 Bahan penelitian .....	12
3.2.2 Alat penelitian.....	12
3.3 Diagram Alir Penelitian.....	13
3.4 Prosedur Penelitian .....	14
3.4.1 Pembuatan larutan hidrokuinon.....	14



3.4.1.1	Pembuatan larutan induk hidrokuinon 0,1 M.....	14
3.4.1.2	Pembuatan larutan kerja hidrokuinon 0,01 M dan 1 mM .....	14
3.4.1.3	Pembuatan larutan standar hidrokuinon.....	14
3.4.2	Pembuatan larutan buffer.....	14
3.4.2.1	Pembuatan asam fosfat 0,1 M .....	14
3.4.2.2	Pembuatan larutan dinatrium hidrogenfosfat 0,1 M.....	15
3.4.2.3	Pembuatan larutan natrium dihidrogenfosfat 0,1 M.....	15
3.4.2.4	Pembuatan larutan buffer fosfat pH 3 dan 4 .....	15
3.4.2.5	Pembuatan larutan buffer fosfat pH 5 sampai 8.....	16
3.4.3	Pembuatan elektroda termodifikasi grafena/PM .....	16
3.4.3.1	Pembuatan elektroda grafena .....	16
3.4.3.2	Modifikasi elektroda grafena dengan polimelamin.....	16
3.4.4	Karakterisasi elektrokimia grafena dan grafena/PM .....	17
3.4.5	Sifat elektrokimia hidrokuinon pada elektroda grafena dan grafena/PM .....	17
3.4.6	Pengaruh pH dan laju pindai pada analisis hidrokuinon .....	17
3.4.6.1	Optimasi pH pada analisis hidrokuinon .....	17
3.4.6.2	Optimasi laju pindai pada analisis hidrokuinon .....	18
3.4.7	Pembuatan kurva standar hidrokuinon .....	18
3.4.8	Penentuan validasi metode .....	18
3.4.8.1	Linieritas.....	18
3.4.8.2	Sensitivitas .....	19
3.4.8.3	Selektivitas .....	19
3.4.8.4	Limit deteksi.....	19
3.4.8.5	Akurasi .....	20
3.4.8.6	Presisi .....	20
3.4.9	Analisis sampel hidrokuinon dalam kosmetik.....	21
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN .....</b>		<b>22</b>
4.1	Pembuatan Elektroda Grafena .....	22
4.2	Elektropolimerisasi Melamin pada Elektroda Grafena.....	23
4.3	Karakterisasi Elektrokimia dari Elektroda Grafena dan Grafena/PM .....	26

4.4	Sifat Elektrokimia Hidrokuinon pada Elektroda Grafena dan Grafena/PM.....	26
4.5	Pengaruh pH Terhadap Sifat Elektrokimia Hidrokuinon .....	27
4.6	Pengaruh Laju Pindai Terhadap Sifat Elektrokimia Hidrokuinon.....	29
4.7	Voltametri Sapuan Linear (LSV) Hidrokuinon dengan Elektroda Grafena/PM.....	31
4.8	Validasi Metode.....	33
4.8.1	Linieritas .....	33
4.8.2	Sensitivitas.....	33
4.8.3	Selektivitas.....	34
4.8.4	Limit Deteksi .....	35
4.8.5	Akurasi.....	35
4.8.6	Presisi.....	36
4.9	Analisis Hidrokuinon pada Sampel Kosmetik.....	37
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN .....		38
5.1	Kesimpulan.....	38
5.2	Saran .....	38
DAFTAR PUSTAKA .....		39
LAMPIRAN		

**DAFTAR TABEL**

<b>Tabel</b>	<b>Judul</b>	<b>Halaman</b>
3.1	Komposisi volume larutan $\text{H}_3\text{PO}_4$ 0,1 M dan $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 0,1 M	15
3.2	Komposisi volume larutan $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 0,1 M dan $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 0,1 M	16
4.1	Data arus puncak dan potensial pada analisis HQ 1 mM pada elektroda grafena dan grafena/PM	27
4.2	Data hasil pengukuran variasi laju pada sifat elektrokimia HQ	30
4.3	Data arus puncak anodik analisis standar hidrokuinon	33
4.4	Perbandingan hasil analisis larutan standar HQ dengan elektroda yang berbeda	35
4.5	Data akurasi analisis HQ	36
4.6	Hasil perhitungan standar deviasi (SD) dan koefisien variasi (KV) analisis HQ	37
4.7	Hasil perhitungan akurasi pada sampel kosmetik	37

## DAFTAR GAMBAR

Gambar	Judul	Halaman
2.1	Struktur hidrokuinon	4
2.2	Mekanisme reaksi reduksi oksidasi hidrokuinon	5
2.3	Sel voltametri (1) Elektroda pembantu, (2) Elektroda kerja, dan (3) Elektroda pembanding	6
2.4	Voltammogram siklis	7
2.5	Voltammogram LSV	8
2.6	Struktur grafena	9
2.7	Skema mekanisme elektropolimerisasi melamin	11
3.1	Diagram alir penelitian	13
4.1	Spektra FTIR dari grafena dan grafit	22
4.2	Voltammogram proses cleaning pada elektroda grafena dalam larutan NaOH 0,1 M	23
4.3	Voltammogram elektropolimerisasi melamin	24
4.4	Prediksi mekanisme elektropolimerisasi melamin	25
4.5	Voltammogram hasil pengukuran luas permukaan elektroda grafena/PM dan grafena	27
4.6	(A) Voltammogram siklis pengaruh pH buffer pada sifat elektrokimia HQ; (B) Pengaruh pH buffer pada potensial puncak anodik HQ; dan (C) Pengaruh pH buffer terhadap puncak arus anodik	28
4.7	Mekanisme reaksi redoks HQ	29
4.8	(A) Variasi laju pindai analisis HQ dan (B) Kurva hubungan antara $\log v$ dan $\log I_{pa}$	30

4.9	(A) Voltammogram analisis standar HQ dengan berbagai konsentarsi dan (B) Grafik hubungan antara arus puncak anodik dengan konsentrasi HQ	32
4.10	Voltammogram pengukuran campuran $10^{-3}$ HQ dan arbutin dalam buffer pH 5	34

## DAFTAR LAMPIRAN

Nomor	Judul
L1	Perhitungan Larutan HQ
L2	Perhitungan Larutan Melamin
L3	Perhitungan Larutan Buffer
L4	Data Hasil Perhitungan Luas Permukaan Efektif Elektroda
L5	Data Hasil Pengukuran pH
L6	Data Hasil Pengukuran Pengaruh Laju Pindai
L7	Data Perhitungan Validasi Metode
L8	Perhitungan Sampel



**BAB I**  
**PENDAHULUAN**



## BAB I PENDAHULUAN



### 1.1 Latar Belakang

Hidrokuinon merupakan salah satu bahan kimia dalam kosmetik yang berfungsi sebagai pencerah kulit (Siddique dkk., 2012). Peraturan Menteri Kesehatan Republik Indonesia No.445/MENKES/PER/V/1998 menyatakan bahwa penggunaan hidrokuinon dalam kosmetik masih diperbolehkan dengan kadar maksimum 2 %. Akan tetapi adanya hidrokuinon pada kosmetik dapat membawa dampak negatif bagi kesehatan, apabila digunakan jangka panjang dapat menyebabkan kanker kulit dan gangguan hati (Westerhof dan Kooyer, 2005). Meninjau dari dampak yang ditimbulkan, maka pada tahun 2008 hidrokuinon dalam kosmetik telah dibatasi penggunaannya yaitu hanya boleh digunakan dalam kuku artifisial dengan kadar maksimum 0,02 % dan hanya dapat dipergunakan oleh profesional saja (BPOM RI, 2015). Namun pada tahun 2014 sampai 2015 masih ditemukan beberapa produk kosmetik di pasaran yang mengandung bahan kimia berupa hidrokuinon (BPOM RI, 2016).

Beberapa metode telah digunakan untuk analisis adanya hidrokuinon antara lain *High Performance Liquid Chromatography* (Gimeno dkk., 2016), *UV Spectrophotometry* (Odumosu dan Ekwe, 2010), dan *Thin Layer Chromatography* (Siddique dkk., 2012). Dari beberapa metode yang telah dilakukan masih terdapat kekurangan antara lain sensitivitas rendah, preparasi yang rumit, dan biaya analisis yang mahal.

Sejauh ini analisis secara elektrokimia telah dikembangkan untuk mendeteksi adanya hidrokuinon. Analisis tersebut memiliki beberapa kelebihan seperti respon yang cepat, sensitif, dan akurat (Niaz dkk., 2008). Voltametri merupakan metode dari analisis elektrokimia yang mengukur arus sebagai fungsi potensial (Skoog dkk., 2014) dan menerapkan reaksi redoks (reduksi oksidasi) sebagai prinsip kerjanya. Dalam penggunaannya, voltametri didukung dengan adanya elektroda kerja. Elektroda kerja yang cukup diminati saat ini yaitu

elektroda berbasis karbon (Wang, 2001). Metode voltametri dapat digunakan untuk mendeteksi adanya hidrokinon disebabkan hidrokinon dapat mengalami reaksi redoks (Bhatt dkk., 1993).

Deteksi hidrokinon secara voltametri sudah banyak dikembangkan dengan berbagai macam elektroda yang dimodifikasi. Paramita (2018) memodifikasi elektroda pasta karbon dengan polimelamin/nano partikel emas dan memperoleh limit deteksi sebesar  $0,27 \times 10^{-6}$  M. Du dkk (2011) memodifikasi elektroda glassy carbon dengan grafena untuk mendeteksi secara simultan hidrokinon dan katekol dengan limit deteksi hidrokinon sebesar  $0,015 \times 10^{-6}$  M. Meninjau pada beberapa penelitian yang telah dilakukan, grafena dapat digunakan sebagai material dalam elektroda kerja.

Grafena merupakan atom karbon *single layer* berbentuk heksagonal dengan ikatan  $sp^2$ . Seiring dengan perkembangan zaman, grafena mulai mendapat perhatian karena keunikan nanostrukturnya (Chen dkk., 2013). Karakteristik yang dimiliki grafena sangat menarik untuk dipelajari diantaranya area permukaan yang luas, konduktivitas elektrik yang baik, dan konduktivitas termal yang tinggi. Meninjau dari kelebihan yang dimiliki, grafena dapat diaplikasikan sebagai biosensor dan sensor elektrokimia (Du dkk., 2011).

Polimelamin (PM) merupakan polimer konduktif yang memiliki gugus amina dan kestabilan yang baik (Palanisamy dkk., 2016). Penambahan polimelamin dalam elektroda kerja dapat meningkatnya sensitivitas dan selektivitas sehingga limit deteksi menjadi lebih rendah (Su dan Cheng, 2015).

Mengacu pada kelebihan yang ditunjukkan maka pada penelitian ini dilakukan modifikasi elektroda grafena/PM sebagai sensor hidrokinon. Elektroda grafena disintesis dalam larutan asam sulfat ( $H_2SO_4$ ) (Singh dan Tripathi, 2018). Sedangkan polimelamin disintesis dari elektropolimerisasi melamin (Paramita, 2018). Hasil sintesis grafena kemudian dikarakterisasi dengan *fourier transform infrared spectroscopy* (FTIR). Analisis kualitatif secara *cyclic voltammetry* (CV) dilakukan untuk mengetahui sifat elektrokimia hidrokinon pada elektroda grafena/PM dengan parameter optimasi pH dan laju pindai. Sedangkan untuk analisis kuantitatif digunakan teknik *linear sweep voltammetry* (LSV) dengan

validasi metode berupa linieritas, sensitivitas, limit deteksi, selektivitas, presisi, dan akurasi untuk mengetahui konsentrasi hidrokuinon.

## **1.2 Rumusan Masalah**

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan di atas dapat diambil rumusan masalah sebagai berikut :

1. Bagaimana hasil karakterisasi grafena/PM ?
2. Bagaimana sifat elektrokimia hidrokuinon pada permukaan elektroda termodifikasi grafena/PM dengan variasi pH dan laju pindai menggunakan teknik CV ?
3. Bagaimana hasil validasi metode berupa linieritas, sensitivitas, limit deteksi, selektivitas, presisi, dan akurasi pada analisis hidrokuinon menggunakan elektroda grafena/PM dengan teknik LSV ?

## **1.3 Tujuan Penelitian**

Penelitian ini memiliki tujuan sebagai berikut :

1. Mengetahui hasil karakterisasi grafena/PM.
2. Mengetahui sifat elektrokimia hidrokuinon pada permukaan elektroda termodifikasi grafena/PM dengan variasi pH dan laju pindai menggunakan teknik CV.
3. Mengetahui hasil validasi metode berupa linieritas, sensitivitas, limit deteksi, selektivitas, presisi, dan akurasi pada analisis hidrokuinon menggunakan elektroda grafena/PM dengan teknik LSV.

## **1.4 Manfaat Penelitian**

Penelitian ini diharapkan diperoleh metode analisis hidrokuinon secara voltametri menggunakan elektroda grafena/PM yang dibuat secara elektrokimia sehingga memiliki limit deteksi yang rendah, sensitif, selektif, presisi, dan akurasi yang baik.

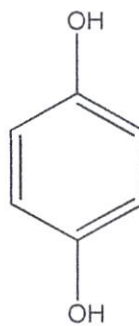
**BAB II**  
**TINJAUAN PUSTAKA**

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Hidrokuinon

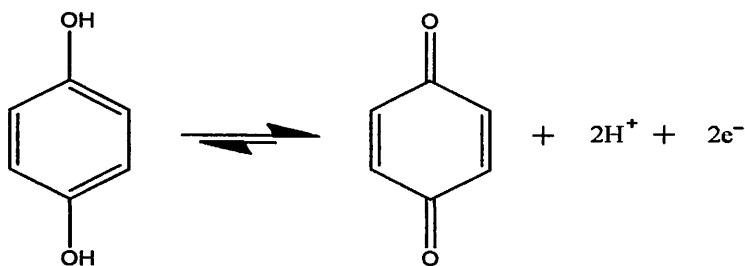
Hidrokuinon adalah senyawa aromatik yang terdiri dari cincin benzen dan dua gugus OH posisi para. Senyawa tersebut berbentuk kristal putih yang dapat larut dalam metanol, air, dan eter. Hidrokuinon diperoleh dari hasil oksidasi fenol atau anilin. Hidrokuinon memiliki nama kimia 1,4-benzenediol dengan rumus kimia  $C_6H_6O_2$  (Enguita dan Leitão 2013). Struktur hidrokuinon ditunjukkan pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Struktur hidrokuinon.

Tahun 1992 produksi hidrokuinon mencapai 35000 ton/tahun (Elferjani, dkk., 2017). Secara luas hidrokuinon digunakan sebagai agen pereduksi, pengembang fotografi, antioksidan, dan untuk produksi polimer. Selain itu hidrokuinon juga dapat digunakan dalam preparasi medis dan kosmetik. Hidrokuinon dalam kosmetik berfungsi sebagai agen pemutih kulit (Palumbo dkk., 1991). Dalam memutihkan kulit, hidrokuinon berperan dalam penghambatan aktivitas enzim tirosin dalam pembentukan melanin. Melanin merupakan pigmen warna yang dihasilkan oleh melanosit pada kulit (Papaspyrides dan Protopapas 1988).

Penggunaan hidrokuinon dengan kadar lebih dari 2 % dapat menyebabkan dampak negatif yang tidak diinginkan seperti dermatitis iritatif, dermatitis kontak, dan ochronosis (Couteau dan Coiffard, 2016)



Gambar 2.2 Mekanisme reaksi reduksi oksidasi hidrokuinon (Du dkk.,2011).

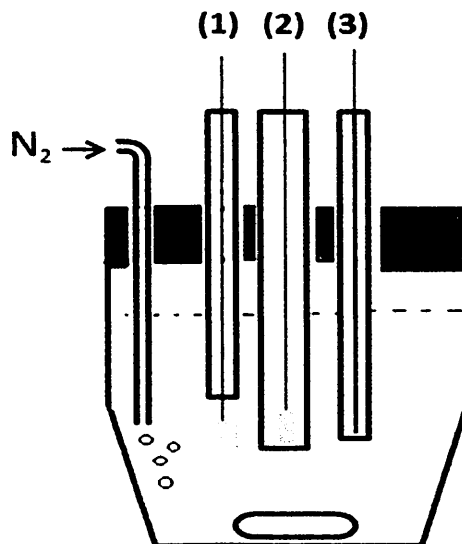
## 2.2 Voltametri

Voltametri merupakan salah satu teknik elektroanalitis yang memberi informasi tentang analit dengan cara pengukuran arus sebagai fungsi potensial. Arus yang berkembang diukur di bawah kondisi yang terpolarisasi (Skoog dkk., 2007). Elektroda yang terpolarisasi merupakan salah satu penerapan volta yang diprediksi dengan persamaan Nernst yang menyebabkan terjadinya oksidasi atau reduksi (Skoog dkk., 2014).

Secara luas voltametri dapat digunakan dalam bidang kimia anorganik, fisik, dan biologi untuk tujuan non analitik, termasuk studi proses oksidasi dan reduksi pada berbagai media, proses adsorpsi pada permukaan, dan mekanisme transfer elektron pada modifikasi permukaan elektroda (Skoog dkk., 2007).

Sel voltametri terdiri dari tiga elektroda yaitu elektroda kerja (*working electrode*), elektroda pembanding (*reference electrode*), dan elektroda pembantu (*counter electrode*). Elektroda kerja merupakan tempat terjadinya reaksi oksidasi dan reduksi dengan bahan berupa karbon dan emas (Au). Elektroda pembanding memiliki potensial yang tetap selama pengukuran berlangsung dan biasanya menggunakan Ag/AgCl atau kalomel jenuh (Skoog dkk., 2014). Elektroda pembantu berfungsi untuk menyeimbangkan arus difusi pada elektroda kerja. Arus tersebut diseimbangkan dengan transfer elektron ke arah sebaliknya. Elektroda pembantu biasanya berupa gulungan kawat platinum (Pt) tipis dan grafit (Kounaves, 2017). Ketiga elektroda tersebut dicelupkan dalam larutan yang mengandung analit dan juga kelebihan elektrolit yang tidak reaktif yang disebut elektrolit pendukung (*supporting electrolyte*) (Skoog dkk., 2014). Larutan

elektrolit berfungsi untuk mengurangi hambatan dari larutan, mengontrol potensial dan menambah konduktivitas (Skoog dkk., 2007). Beda potensial diberikan pada elektroda kerja dan elektroda pembanding. Kemudian arus akan terukur oleh elektroda kerja dan pembantu (Skoog dkk., 2014).



Gambar 2.3 Sel voltametri (1) Elektroda pembantu, (2) Elektroda kerja, dan (3) Elektroda pembanding.

Mekanisme transport massa yang terjadi dari larutan menuju permukaan elektroda dibedakan menjadi tiga model yaitu difusi, konveksi, dan migrasi. Difusi (*diffusion*) adalah perpindahan spontan dibawah pengaruh konsentrasi gradien (konsentrasi tinggi menuju konsentrasi rendah) pada elektroda kerja. Konveksi (*convection*) merupakan pergerakan ion analit menuju permukaan elektroda yang disebabkan gerakan fisik seperti pengadukan, rotasi dan vibrasi pada elektroda serta perbedaan densitas. Migrasi (*migration*) merupakan pergerakan ion analit dalam medan listrik. Anion (muatan negatif) bergerak menuju anoda sedangkan kation (muatan positif) bergerak menuju katoda (Wang, 2001).

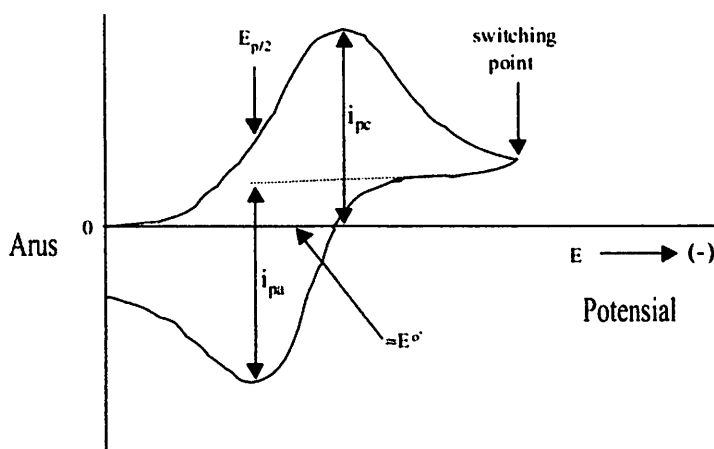
Analisis menggunakan teknik voltametri memiliki beberapa kelebihan diantaranya menghasilkan sensitivitas yang baik terhadap senyawa anorganik maupun organik dengan rentang konsentrasi linier sekitar  $10^{-12}$  sampai  $10^{-1}$ , waktu

analisis yang cepat, temperatur yang dapat divariasi, dan dapat digunakan dalam penentuan simultan dari beberapa analit (Kounaves, 2017)

### 2.2.1 Voltametri Siklis

Voltametri siklis (*cyclic voltammetry*) merupakan teknik yang digunakan untuk memperoleh informasi kualitatif melalui reaksi elektrokimia (Wang, 2001). Secara luas voltametri siklis biasanya digunakan untuk mempelajari reaksi redoks, reaksi intermediat, dan kestabilan produk hasil reaksi (Kounaves, 2017).

Pemberian potensial pada CV dilakukan secara bolak balik sehingga informasi oksidasi dan reduksi dari analit dapat teramati dengan baik (Kissinger dkk., 1998). Selama proses pemindaian potensial, potensiostat mengukur arus yang dihasilkan dari penerapan potensial. Hasil plot arus versus potensial (Gambar 2.4) disebut dengan CV (Wang, 2001). CV memiliki beberapa parameter yang penting diantaranya potensial puncak ( $E_{pc}$ ,  $E_{pa}$ ) dan arus puncak ( $I_{pc}$ ,  $I_{pa}$ ) pada puncak katoda dan anoda. Arus puncak biasanya diukur dengan mengekstrapolasi arus dasar sebelumnya.



Gambar 2.4 Voltammogram siklis (Wang, 2001)

Posisi puncak pada sumbu potensial ( $E_p$ ) terkait dengan potensial standar dari proses redoks. Potensial standar ( $E^\circ$ ) untuk pasangan bolak balik antara  $E_{pc}$  dan  $E_{pa}$ :

$$E^\circ = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \dots\dots\dots(2.1)$$



Perbedaan antara potensial puncak katodik ( $E_{pc}$ ) dan anodik ( $E_{pa}$ ) dapat digunakan dalam penentuan angka transfer elektron (Wang, 2001) :

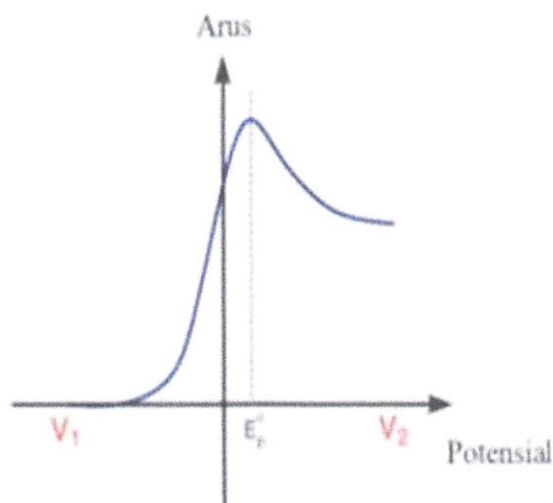
$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{0.059}{n} V \dots\dots\dots(2.2)$$

Rasio perbandingan arus puncak anoda ( $I_{pa}$ ) dan arus puncak katoda ( $I_{pc}$ ) untuk pasangan reversibel dituliskan sebagai berikut:

$$\left| \frac{I_{pa}}{I_{pc}} \right| = 1 \dots\dots\dots(2.3)$$

### 2.2.2 Voltametri Sapuan Linier

*Linear sweep voltammetry* (LSV) adalah salah satu teknik voltametri yang digunakan untuk mempelajari reaksi redoks baik senyawa organik maupun anorganik. Cara kerja pada LSV yaitu memberikan potensial dengan sapuan linier sehingga menghasilkan sebuah arus. Voltammogram yang dihasilkan pada pengukuran menggunakan LSV dipengaruhi oleh beberapa faktor seperti potensial laju pindai, laju reaksi transfer elektron, dan reaktivitas kimia dari senyawa yang diukur.

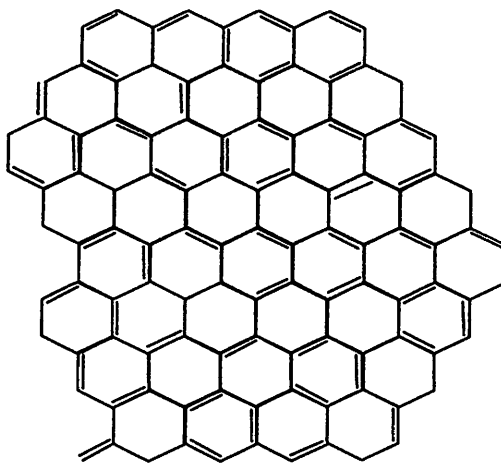


Gambar 2.5 Voltammogram LSV

### 2.3 Grafena

Studi tentang karbon nanostruktur sangat luas untuk dipelajari dari segi bahan dan berbagai macam aplikasi. Diantara spesies karbon, grafena menjadi salah satu material yang cukup diminati karena sifatnya. Grafena merupakan alotrop karbon berupa lembaran tipis yang setiap atom karbonnya berbentuk heksagonal dan berikatan  $sp^2$  seperti sarang lebah dengan luas permukaan spesifik yang saat besar. Selain itu grafena juga memiliki konduktivitas termal yang baik dan mobilisasi elektron yang tinggi pada temperatur ruangan. Material berbasis grafena dapat digunakan sebagai optoelektronik, penyimpan energi, sensor kimia, dan nanokomposit (Singh dkk., 2011).

Penggunaan grafena sebagai sensor kimia telah dilakukan dalam beberapa penelitian untuk mendeteksi berbagai macam analit. Du dkk (2011) memodifikasi elektroda glassy carbon dengan grafena untuk mendeteksi katekol dan hidrokuinon. Chen dkk (2013) telah memodifikasi elektroda glassy carbon dengan grafena untuk mendeteksi fenol.



Gambar 2.6 Struktur grafena (Priyadarsini dkk., 2018).

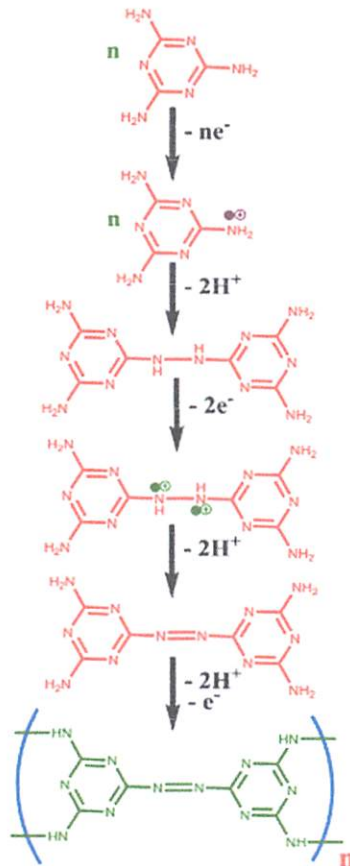
### 2.4 Polimelamin

Polimer  $\pi$ -konjugat organik telah banyak mendapat perhatian sejak adanya analisis elektrokimia. Polimer yang memiliki konduktivitas elektrik disebut dengan polimer konduktif (CP). Tidak seperti polimer organik konvensional, CP

memiliki afinitas elektron dan aktivitas redoks yang baik sehingga dapat digunakan sebagai sensor kimia. Selain itu CP merupakan material yang murah, mudah disintesis, dan matriks yang sesuai untuk immobilisasi biomolekul (Naveen dkk., 2017). Polimer konduktif dapat dibuat dengan polimerisasi secara elektrokimia. Cara tersebut memiliki beberapa kelebihan diantaranya menghasilkan film yang baik dan terkontrol (Harsini, 2006).

Polimelamin (PM) merupakan salah satu jenis polimer konduktif yang memiliki gugus amina (Palanisamy dkk., 2017). PM dapat diperoleh dari proses polimerisasi monomer berupa melamin (1,3,5-triazine-2,4,6-triamine) secara elektrokimia yang disebut dengan elektropolimerisasi (Paramita, 2017). Selama proses elektropolimerisasi, monomer akan membentuk kation radikal yang disebabkan adanya potensial anodik. Kation radikal bergabung dengan kation radikal yang lain membentuk dikation radikal yang kehilangan proton dan membentuk dimer netral. Dimer netral teroksidasi menjadi kation radikal kembali. Elektropolimerisasi dari monomer melamin ditandai dengan oksidasi gugus amino yang memberikan film polimelamin kopling head-to-head pada ikatan NH-NH (Baskar dkk., 2012).

Modifikasi elektroda menggunakan polimelamin telah dilakukan oleh beberapa peneliti untuk meningkatkan sensitivitasnya sebagai sensor. Elektroda termodifikasi tersebut telah digunakan untuk mendeteksi tetrasiklin (Kesavan dkk., 2017), dopanamin, guanin, asam urin, dan adenin (Li dkk., 2013) serta katekol (Palanisamy dkk, 2017).



Gambar 2.7 Skema mekanisme elektropolimerisasi melamin (Kesavan dkk., 2017)

**BAB III**  
**METODE PENELITIAN**

### BAB III

## METODE PENELITIAN



### 3.1 Tempat dan Waktu Pelaksanaan

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Kimia Analitik dan Laboratorium Kimia Terpadu, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Airlangga. Penelitian akan dilaksanakan pada bulan Januari-Juni 2019.

### 3.2 Bahan dan Alat Penelitian

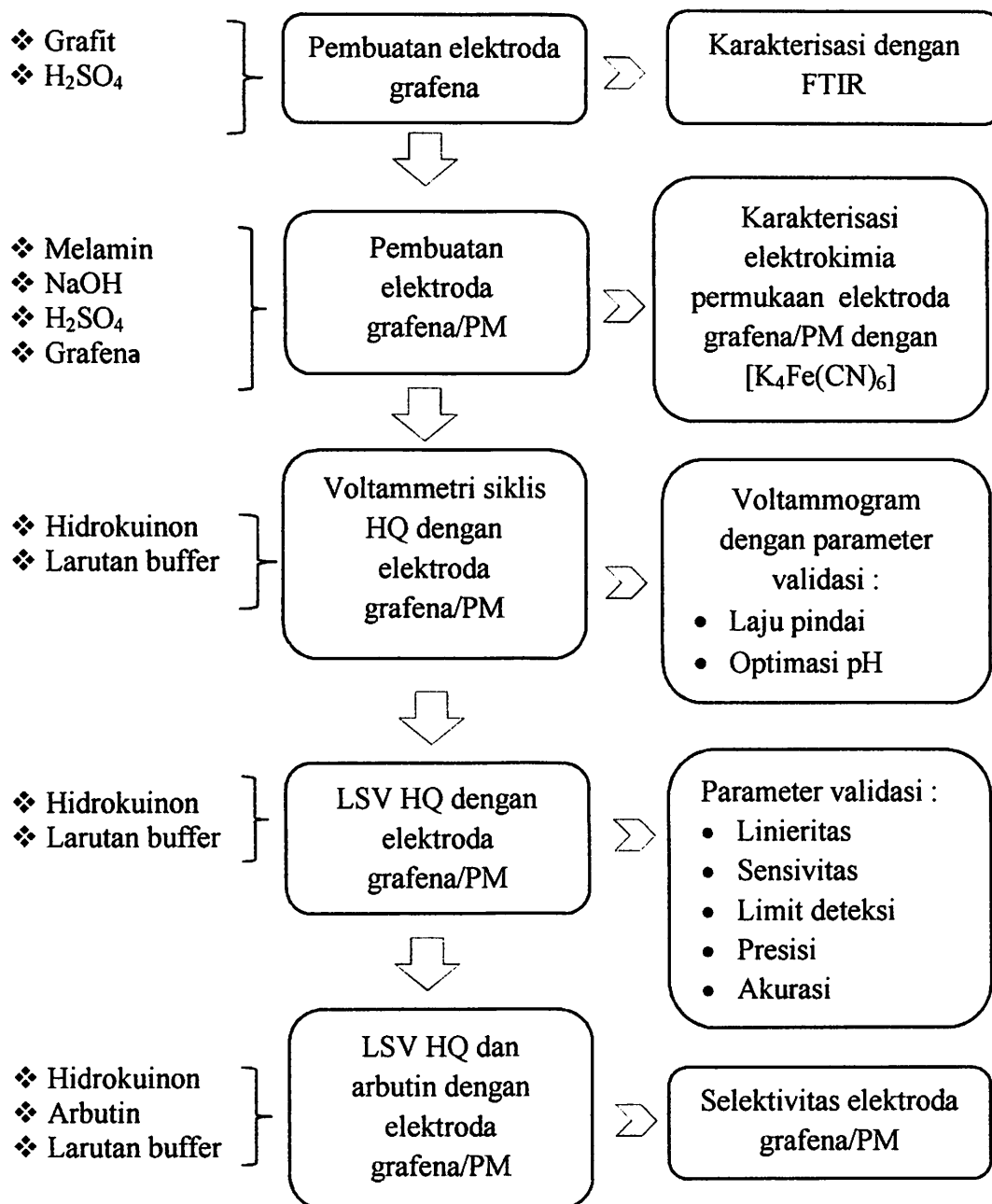
#### 3.2.1 Bahan penelitian

Bahan yang digunakan yaitu grafit, asam sulfat ( $H_2SO_4$ , 98 %), melamin (Sigma Aldrich), Potasium Ferosianida ( $K_4Fe(CN)_6$ ), hidrokuinon, natrium hidroksida (NaOH), buffer, paraffin blok, dan Ultra High Pure water. Bahan yang digunakan memiliki kemurnian pro analisis.

#### 3.2.2 Alat penelitian

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini yaitu peralatan gelas, spatula, neraca analitik, batang pengaduk, pipet tetes, pH meter, tip mikropipet, *hotplate*, catu daya, voltammeter (EDAQ e-CODER 201) yang terdiri dari tiga buah elektroda yaitu elektoda kerja grafena/PM, elektroda pembanding Ag/AgCl, elektroda pembantu kawat platina serta alat pendukung lainnya.

### 3.3 Diagram Alir Penelitian



Gambar 3.1 Diagram alir penelitian

### **3.4 Prosedur Penelitian**

#### **3.4.1 Pembuatan larutan hidrokuinon**

##### **3.4.1.1 Pembuatan larutan induk hidrokuinon 0,1 M**

Larutan induk hidrokuinon 0,1 M dibuat dari serbuk hidrokuinon sebesar 0,5505 gram dilarutkan dengan 25 mL air UHP dalam gelas beker sampai larut sempurna. Larutan tersebut dipindah secara kuantitatif ke labu ukur 50 mL kemudian diencerkan sampai tanda batas dengan air UHP dan dikocok sampai homogen.

##### **3.4.1.2 Pembuatan larutan kerja hidrokuinon 0,01 M dan 1 mM**

Larutan hidrokuinon 0,01 M dibuat dari 5,0 mL larutan induk hidrokuinon 0,1 M yang dimasukkan dalam labu ukur 50 mL. Larutan diencerkan sampai tanda batas dengan air UHP dan dikocok sampai homogen.

Larutan hidrokuinon 0,001 M dibuat dari 5,0 mL larutan kerja hidrokuinon 0,01 M yang dimasukkan dalam labu ukur 50 mL. Larutan diencerkan sampai tanda batas dengan air UHP dan dikocok sampai homogen.

##### **3.4.1.3 Pembuatan larutan standar hidrokuinon**

Larutan standar hidrokuinon 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, dan 10  $\mu$ M dibuat dengan memipet 0,5 ; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0; 4,5; dan 5,0 mL larutan hidrokuinon 0,0001 M kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 50 mL. Larutan tersebut diencerkan sampai tanda batas dengan air UHP dan dikocok sampai homogen.

#### **3.4.2 Pembuatan larutan buffer**

##### **3.4.2.1 Pembuatan asam fosfat 0,1 M**

Larutan asam fosfat 0,1 M dibuat dari asam fosfat sebanyak 0,68 mL dan dimasukkan dalam labu ukur 100 mL yang telah diisi dengan 25 mL air UHP. Larutan tersebut diencerkan sampai tanda batas dengan air UHP dan dikocok sampai homogen.



### 3.4.2.2 Pembuatan larutan dinatrium hidrogenfosfat 0,1 M

Larutan dinatrium hidrogenfosfat 0,1 M dibuat dari 1,78 gram dinatrium hidrogenfosfat dihidrat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) yang dilarutkan dengan 25 mL air UHP dalam gelas beker sampai larut sempurna. Larutan tersebut dipindahkan pada labu ukur 100 mL kemudian diencerkan sampai tanda batas dengan air UHP dan dikocok sampai homogen.

### 3.4.2.3 Pembuatan larutan natrium dihidrogenfosfat 0,1 M

Larutan natrium dihidrogenfosfat 0,1 M dibuat dari 1,56 gram natrium dihidrogenfosfat dihidrat ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) yang dilarutkan dengan 25 mL air UHP dalam gelas beker sampai larut sempurna. Larutan tersebut dipindahkan pada labu ukur 100 mL kemudian diencerkan sampai tanda batas dengan air UHP dan dikocok sampai homogen.

### 3.4.2.4 Pembuatan larutan buffer fosfat pH 3 dan 4

Larutan buffer fosfat pH 3 sampai 4 dibuat dari campuran larutan asam fosfat ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 0,1 M dan natrium dihidrogenfosfat ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) 0,1 M dengan komposisi volume yang dilampirkan pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Komposisi volume larutan  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1 M dan  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1 M

pH Teoritis	Volume (mL)	
	$\text{H}_3\text{PO}_4$ 0,1 M	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 0,1 M
3	12	88
4	1,5	98,5

Campuran larutan dimasukkan dalam gelas beker 100 mL dan dilakukan pengukuran pH larutan dengan pH meter. Apabila buffer terlalu asam, maka dilakukan penambahan tetes demi tetes larutan  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1 M hingga mencapai pH yang diinginkan. Apabila buffer terlalu basa, maka dilakukan penambahan tetes demi tetes larutan  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1 M hingga mencapai pH yang diinginkan.

### 3.4.2.5 Pembuatan larutan buffer fosfat pH 5 sampai 8

Larutan buffer fosfat pH 5 sampai 8 dibuat dari campuran larutan dinatrium hidrogenfosfat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) 0,1 M dan natrium dihidrogenfosfat ( $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ) 0,1 M dengan komposisi volume yang dilampirkan pada Tabel 3.2.

Tabel 3.2 Komposisi volume larutan  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,1 M dan  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1 M

pH Teoritis	Volume (mL)	
	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 0,1 M	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 0,1 M
5	1	99
6	6	94
7	38	62
8	86	14

Campuran larutan dimasukkan dalam gelas beker 100 mL dan dilakukan pengukuran pH larutan dengan pH meter. Apabila buffer terlalu asam, maka dilakukan penambahan tetes demi tetes larutan  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,1 M hingga mencapai pH yang diinginkan. Apabila buffer terlalu basa, maka dilakukan penambahan tetes demi tetes larutan  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1 M hingga mencapai pH yang diinginkan.

### 3.4.3 Pembuatan elektroda termodifikasi grafena/PM

#### 3.4.3.1 Pembuatan elektroda grafena

Pembuatan elektroda grafena dilakukan dengan menggunakan alat catu daya. Bahan berupa batang pensil digunakan sebagai anoda dan platina (Pt) sebagai katoda dicelupkan ke dalam larutan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 N dan diberi potensial sebesar 10 V. Hasilnya dikarakterisasi menggunakan FTIR (Singh dan Tripathi, 2018).

#### 3.4.3.2 Modifikasi elektroda grafena dengan polimelamin

Modifikasi permukaan elektroda kerja grafena dengan polimelamin dilakukan secara elektrokimia. Proses cleaning elektroda dilakukan menggunakan CV dengan larutan  $\text{NaOH}$  0,1 M pada potensial 0 - 1,0 V terhadap  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  dengan laju pindai pada 100 mV/s sebanyak 30 siklus. Kemudian proses elektropolimerisasi dalam larutan melamin 0,001 M menggunakan elektrolit pendukung  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M dengan potensial 0-1,6 V (Peng dkk., 2016). Laju pindai

yang digunakan yaitu 100 mV/s sebanyak 20 siklus. Hasil dari elektroda termodifikasi dibilas dengan air UHP dan dikeringkan.

#### **3.4.4 Karakterisasi elektrokimia grafena dan grafena/PM**

Karakterisasi secara elektrokimia dilakukan untuk membandingkan luas permukaan efektif pada elektroda grafena dan grafena/PM pada larutan potassium ferrosianida [ $K_4Fe(CN)_6$ ] 0,0005 M dalam KCl 0,1 M. Pengukuran dilakukan dengan range potensial -0,2 sampai +0,7 V dan laju pindai 50, 80, 100, 200, dan 250 mV/s. Nilai slope kurva digunakan untuk menentukan luas permukaan efektif (Peng dkk, 2016).

#### **3.4.5 Sifat elektrokimia hidrokuinon pada elektroda grafena dan grafena/PM**

Dilakukan pengukuran arus menggunakan elektroda kerja grafena dan grafena/PM pada larutan hidrokuinon 0,001 M sebanyak 2,5 mL dalam buffer fosfat pH 5. Pengukuran dilakukan pada laju pindai 100 mV/s pada potensial -0,4 V hingga +1,0 V. Elektroda pembanding yang digunakan yaitu Ag/AgCl sedangkan elektroda pembantunya adalah kawat platina. Arus yang didapat kemudian dibandingkan untuk melihat perbedaan hasil analisisnya.

#### **3.4.6 Pengaruh pH dan laju pindai pada analisis hidrokuinon**

Pengaruh pH dan laju pindai dipelajari pada pH dan laju pindai yang divariasikan sehingga diketahui pengaruh parameter terhadap reaksi hidrokuinon pada elektroda grafena/PM. Nilai  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ ,  $I_{pa}$ , dan  $I_{pc}$  yang didapat dari voltammogram siklis digunakan untuk mempelajari mekanisme reaksi yang terjadi.

##### **3.4.6.1 Optimasi pH pada analisis hidrokuinon**

Optimasi pH dilakukan dengan mencelupkan elektroda grafena/PM pada 2,5 mL larutan hidrokuinon 0,001 M dalam larutan buffer pH 3-8. Analisis larutan dilakukan dengan teknik CV pada potensial -0,4 V hingga +1,0 V dengan laju pindai 100 mV/s.

### 3.4.6.2 Optimasi laju pindai pada analisis hidrokuinon

Optimasi laju pindai terhadap sifat elektrokimia hidrokuinon dianalisis menggunakan teknik CV. Analisis dilakukan pada 2,5 mL hidrokuinon 0,001 M dalam larutan buffer optimum (prosedur 3.4.6.1) dengan potensial -0,4 V hingga +1,0 V dengan variasi laju 25, 50, 80, 100, 200, dan 250 mV/s.

### 3.4.7 Pembuatan kurva standar hidrokuinon

Larutan standar hidrokuinon yang digunakan dalam pembuatan kurva standar yaitu 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, dan 10  $\mu\text{M}$ . Larutan standar dianalisis menggunakan elektroda grafena/PM dengan teknik voltametri sapuan linear (LSV). Setiap larutan standar hidrokuinon dianalisis tiga kali pengulangan. Voltammogram yang didapat kemudian dibuat kurva hubungan antara arus puncak rata-rata terhadap konsentrasi larutan standar hidrokuinon. Dari kurva tersebut kemudian ditentukan persamaan regresi linearnya dengan persamaan 3.1.

$$y = a + bx \dots\dots\dots(3.1)$$

Dimana  $y$  adalah arus puncak,  $a$  adalah intersep,  $b$  adalah slope, dan  $x$  adalah konsentrasi larutan standar hidrokuinon.

### 3.4.8 Penentuan validasi metode

Parameter validasi metode yang ditentukan dalam penelitian ini yaitu linieritas, limit deteksi, selektivitas, sensitivitas, presisi, dan akurasi.

#### 3.4.8.1 Linieritas

Penentuan linieritas dilakukan menggunakan kurva standar yang menyatakan hubungan antara konsentrasi larutan standar hidrokuinon (sumbu  $x$ ) dengan arus puncak rata-rata (sumbu  $y$ ). Penentuan linieritas pada metode voltametri diperoleh dari rentang konsentrasi yang menghasilkan garis linier pada kurva yang dilihat dari koefisien korelasi ( $r$ ) pada persamaan regresi kurva standar. Harga koefisien korelasi yang baik yaitu mendekati 1. Setelah itu dilakukan uji  $t$  terhadap  $r$  menggunakan persamaan 3.2.

$$t_{hitung} = \frac{|r| \sqrt{(n-2)}}{\sqrt{1-r^2}} \dots\dots\dots(3.2)$$

Nilai r merupakan koefisien korelasi persamaan regresi dan n merupakan jumlah data. Linieritas pengukuran dikatakan baik apabila nilai  $t_{hitung} > t_{tabel}$  (alfa = 0,05) (Miller dan Miller, 1988).

#### 3.4.8.2 Sensitivitas

Penentuan sensitivitas suatu metode dapat dilihat dari nilai kemiringan kurva standar (slope). Nilai slope yang semakin besar menunjukkan bahwa suatu metode memiliki sensitivitas yang semakin baik. Semakin besar nilai slope maka akan terjadi perubahan konsentrasi analit yang sedikit sehingga memberikan perubahan sinyal yang besar (Miller dan Miller, 1988).

#### 3.4.8.3 Selektivitas

Penentuan selektivitas analisis hidrokuinon menggunakan elektroda grafena/PM dilakukan dengan mencampurkan larutan hidrokuinon dan arbutin. Larutan hidrokuinon  $1 \times 10^{-3}$  M sebanyak 2,5 mL dicampur dengan 2,5 mL larutan arbutin  $1 \times 10^{-3}$  M dan dianalisis menggunakan LSV. Pengukuran dilakukan pada potensial -1,0 V hingga 1,0 V. Elektroda grafena/PM dikatakan selektif apabila pada voltammogram muncul puncak kedua analit pada potensial yang berbeda.

#### 3.4.8.4 Limit deteksi

Limit deteksi atau *limit of detection* (LOD) merupakan kadar terkecil analit dalam sampel yang masih dapat dideteksi dan memberikan respon yang berbeda dibanding dengan respon blanko. Data kurva standar digunakan untuk menentukan nilai LOD dan dihitung menggunakan persamaan 3.3 dan 3.4.

$$Y_{LOD} = Y_{bl} + 3S_{bl} \dots\dots\dots(3.3)$$

$$S_{bl} = \sqrt{\frac{\sum(y_i - y)^2}{n-2}} \dots\dots\dots(3.4)$$

Dengan ketentuan  $S_{bl}$  merupakan standar deviasi sinyal blanko,  $y_i$  merupakan arus puncak rata-rata masing-masing konsentrasi larutan standar

hidrokuinon, dan  $y$  adalah arus puncak yang didapatkan dari hasil substitusi masing-masing konsentrasi larutan standar ke persamaan persamaan regresi linear kurva standar.  $Y_{LOD}$  yang didapat kemudian disubstitusi ke persamaan regresi linear standar yang kemudian didapat nilai LOD menggunakan persamaan 3.5.

$$x = \frac{y-a}{b} \dots\dots\dots(3.5)$$

Dengan ketentuan  $x$  merupakan limit deteksi,  $y$  merupka  $Y_{LOD}$ ,  $a$  merupakan intersept persamaan regresi, dan  $b$  merupakan slope (Miller dan Miller, 1988).

#### 3.4.8.5 Akurasi

Kedekatan nilai kadar yang didapat pada hasil analisis dengan kadar sebenarnya disebut akurasi. Penentuan akurasi dilakukan dengan cara menganalisis larutan hidrokuinon dengan konsentrasi 1, 2, 3,4, 5, 6, 7, 8, 9, dan 10  $\mu\text{M}$  dengan menggunakan teknik LSV. Nilai arus yang didapat disubstitusi ke dalam persamaan regresi kurva standar sehingga didapat konsentrasi hidrokuinon. Nilai akurasi dihitung menggunakan persamaan 3.6.

$$R = \frac{C_{sp}}{K_s} \times 100 \% \dots\dots\dots(3.6)$$

Dengan ketentuan  $R$  : nilai akurasi,  $C_{sp}$  : konsentrasi hidrokuinon hasil analisis metode LSV, dan  $K_s$  : konsentrasi hidrokuinon sebenarnya (Miller dan Miller, 1988).

#### 3.4.8.6 Presisi

Presisi menyatakan keterulangan pengukuran yaitu besarnya penyimpangan suatu hasil pengukuran yang dilakukan berulang pada sampel yang sama. Presisi dapat ditentukan dengan cara menghitung nilai simpangan baku (SD) dan koefisien variasi (KV) dari nilai arus masing-masing konsentrasi larutan standar hidrokuinon yang diukur berulang menggunakan persamaan 3.7 dan 3.8.

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{(n-1)}} \dots\dots\dots(3.7)$$

$$KV = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\% \dots\dots\dots(3.8)$$

Dengan ketentuan  $\bar{x}$  merupakan nilai rata-rata pengukuran,  $x$  merupakan nilai setiap pengukuran, dan  $n$  merupakan jumlah pengukuran (Miller dan Miller, 1988).

#### **3.4.9 Analisis sampel hidroquinon dalam kosmetik**

Analisis HQ pada sampel kosmetik dilakukan menggunakan elektroda grafena/PM. Pada penelitian ini digunakan sampel kosmetik berupa *body lotion* yang ada dipasaran. Larutan sampel dibuat dari 10 gr krim merek A yang dilarutkan dalam buffer pH 5. Pengukuran dilakukan dalam larutan sampel yang ditambah dengan konsentrasi 0, 1, dan 2  $\mu\text{M}$  HQ.

**BAB IV**  
**HASIL DAN PEMBAHASAN**



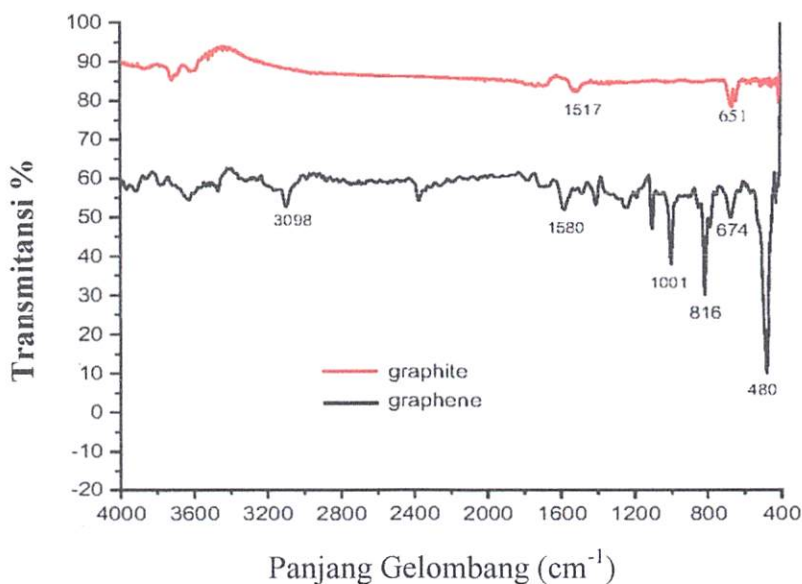
## BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN



### 4.1 Pembuatan Elektroda Grafena

Pembuatan elektroda grafena diawali dengan sintesis grafena secara eksfoliasi elektrokimia dari grafit. Batang grafit digunakan sebagai anoda dan kawat Pt sebagai katoda yang dimasukkan dalam larutan elektrolit berupa  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 M dan dialiri tegangan 10 V. Selama proses sintesis terjadi penyisipan  $\text{SO}_4^{2-}$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  ke dalam grafit dan menghasilkan grafena.

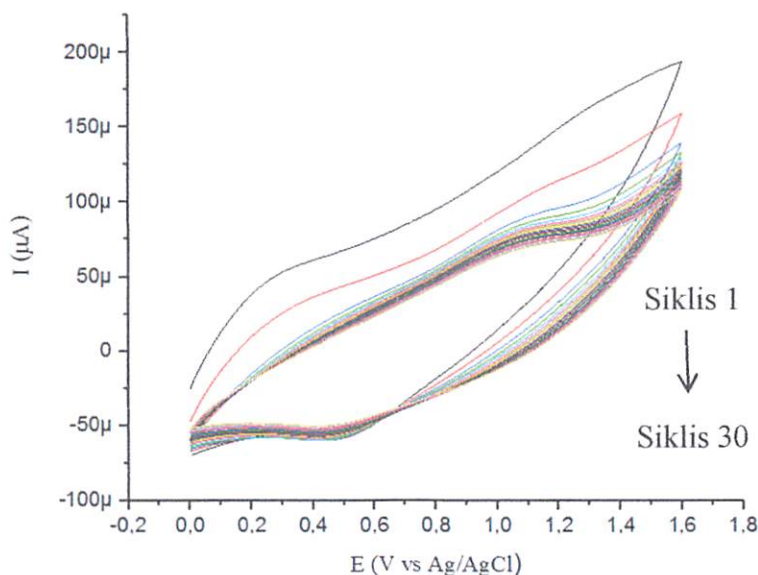
Grafena yang terbentuk kemudian dikarakterisasi dengan *fourier transform infrared* (FTIR). Gambar 4.1 merupakan hasil FTIR grafena yang menunjukkan puncak yang lebih tajam dibanding grafit. Pada grafena terdapat ikatan C=C aromatis yang muncul pada bilangan gelombang  $1580\text{ cm}^{-1}$  dan muncul C-H alkana pada bilangan gelombang  $3098\text{ cm}^{-1}$  (Singh dan Tripati, 2018).



Gambar 4.1 Spektra FTIR dari grafena dan grafit.

## 4.2 Elektropolimerisasi Melamin pada Elektroda Grafena

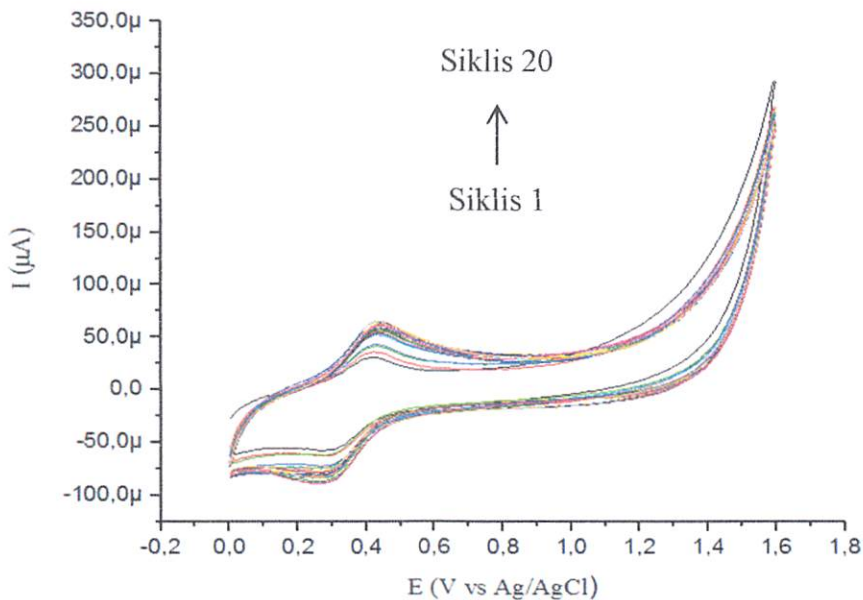
Tahap pertama dari elektropolimerisasi diawali dengan proses *cleaning* pada elektroda grafena menggunakan teknik CV. Proses tersebut dilakukan dalam larutan NaOH 0,1 M dengan potensial yang diberikan antara 0 sampai +1,0 V. Hal ini bertujuan untuk meningkatkan reaktivitas elektroda grafena agar permukaannya terbebas dari pengotor yang ada pada permukaan elektroda.



Gambar 4.2 Voltammogram proses *cleaning* pada elektroda grafena dalam larutan NaOH 0,1 M.

Pada voltammogram tersebut terlihat bahwa arus semakin menurun dengan bertambahnya jumlah siklus, hal ini mengindikasikan bahwa pengotor yang berada pada permukaan elektroda semakin berkurang dan menjadi lebih berpori (McCreecy, 2008)

Proses elektropolimerisasi melamin pada elektroda grafena dilakukan dalam larutan melamin 0,001 M dengan larutan pendukung  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M. Potensial yang digunakan yaitu antara 0 sampai +1,6 V dengan siklus sebanyak 20.

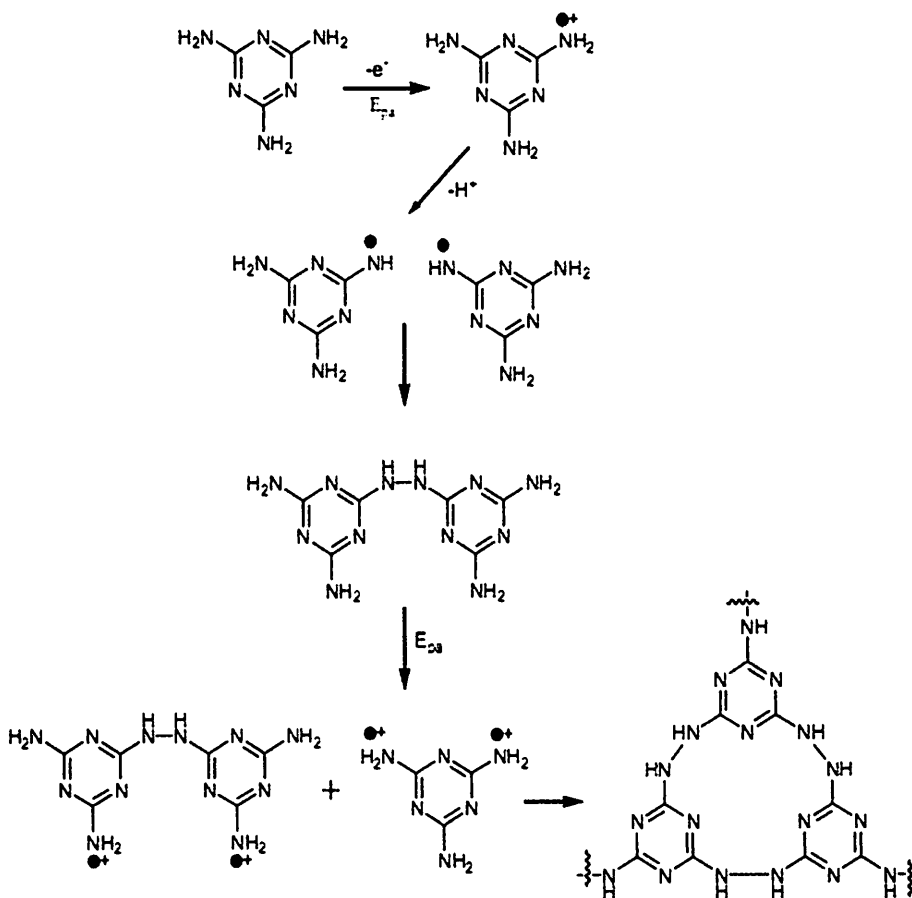


Gambar 4.3 Voltammogram elektropolimerisasi melamin.

Pada voltammogram tersebut puncak arus anodik semakin naik seiring bertambahnya siklus, hal ini mengindikasikan terbentuknya polimelamin pada permukaan elektroda. Menurut Baskar (2013) potensial yang diberikan juga dapat mempengaruhi terbentuknya polimelamin. Apabila potensial yang diberikan tidak cukup tinggi maka jumlah radikal kation yang dihasilkan sedikit dan menyebabkan polimerisasi sulit terjadi. Hal ini disebabkan melamin memiliki struktur yang stabil sehingga diperlukan potensial yang cukup positif (tinggi) untuk mencapai radikal kation.

Selain itu, konsentrasi elektrolit pendukung juga dapat mempengaruhi terbentuknya polimelamin. Pada kondisi asam lemah pertumbuhan polimer sangat lambat dan radikal kation yang terbentuk jumlahnya terbatas. Ketidakstabilan radikal kation pada asam lemah akan menyebabkan kehilangan proton dengan cepat. Sehingga pada penelitian ini digunakan  $H_2SO_4$  dengan konsentrasi 0,1 M. Terjadi pergeseran potensial puncak oksidasi pada siklus pertama (0,396) ke arah yang lebih positif (0,418) menjadi tanda terjadi polimelamin terbentuk (Baskar dkk, 2013).

Mekanisme reaksi terjadinya pembentukan polimelamin pada elektroda grafena dapat diprediksi dari hasil penelitian yang pernah dilakukan. Tahap pertama pembentukan polimelamin diawali dengan pemberian potensial sehingga terjadi oksidasi anodik dari monomer melamin yang dilanjutkan dengan pembentukan radikal kation. Radikal kation bergabung dengan radikal kation lain membentuk dikation radikal yang kemudian kehilangan proton menjadi dimer. Selanjutnya dimer netral teroksidasi membentuk kation radikal dimer dan bereaksi dengan kation radikal monomer membentuk suatu trimer. Gambar 4.4 merupakan prediksi mekanisme elektropolimerisasi melamin pada permukaan elektroda grafena.



Gambar 4.4 Prediksi mekanisme elektropolimerisasi melamin  
(Widyaningrum, 2018).

### 4.3 Karakterisasi Elektrokimia dari Elektroda Grafena dan Grafena/PM

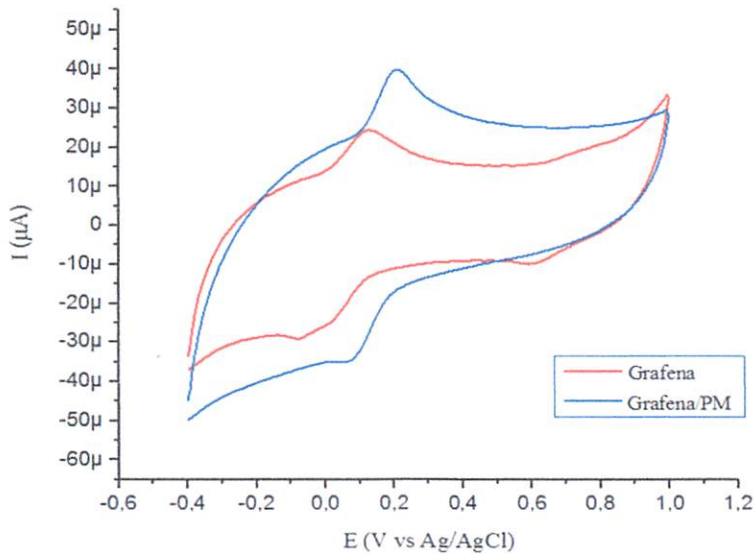
Karakterisasi secara elektrokimia pada penentuan luas permukaan efektif dilakukan dengan teknik CV pada elektroda grafena/PM dan grafena tanpa modifikasi. Larutan yang digunakan yaitu Potasium Ferosianida ( $K_4Fe(CN)_6$ ) 0,0005 M dalam elektrolit pendukung KCl 0,1 M dengan berbagai variasi laju diantaranya 50, 80, 100, 200, dan 250 mV/s. Menurut persamaan Randle-Sevcik :

$$i_p = 2,09 \times 10^5 n^{3/2} A C_o D_o^{1/2} v^{1/2}$$

A adalah luas permukaan efektif elektroda termodifikasi ( $cm^2$ ),  $D_o$  adalah koefisien difusi ( $m^2/s$ ),  $i_p$  adalah puncak arus (A),  $C_o$  adalah konsentrasi larutan ( $mol/cm^3$ ),  $n$  jumlah elektron, dan  $v$  adalah laju pindai (V/s). Luas permukaan efektif ditentukan dari nilai slope hubungan arus puncak yang dihasilkan dengan akar kuadrat laju pindai yang digunakan. Persamaan regresi dari pengukuran variasi laju pindai dapat dilihat pada Lampiran 4. Dari data tersebut elektroda grafena memiliki luas permukaan efektif sebesar  $0,2769 cm^2$  sedangkan elektroda grafena/PM sebesar  $0,5169 cm^2$ . Hasil tersebut menandakan bahwa elektroda grafena/PM memiliki nilai luas permukaan efektif yang lebih besar dibandingkan elektroda grafena tanpa modifikasi. Dapat disimpulkan dengan adanya penambahan polimelamin sebagai modifier dapat meningkatkan luas permukaan efektif elektroda.

### 4.4 Sifat Elektrokimia Hidrokuinon pada Elektroda Grafena dan Grafena/PM

Sifat elektrokimia dari HQ dipelajari menggunakan elektroda grafena dan grafena/PM. Pengukuran dilakukan secara CV dalam larutan HQ 0,001 M dan buffer fosfat pH 5 sebagai larutan pendukung. Potensial yang digunakan antara -0,4 V hingga +1,0 V dengan laju pindai 100 mV/s.



Gambar 4.5 Voltammogram hasil pengukuran luas permukaan elektroda grafena dan grafena/PM.

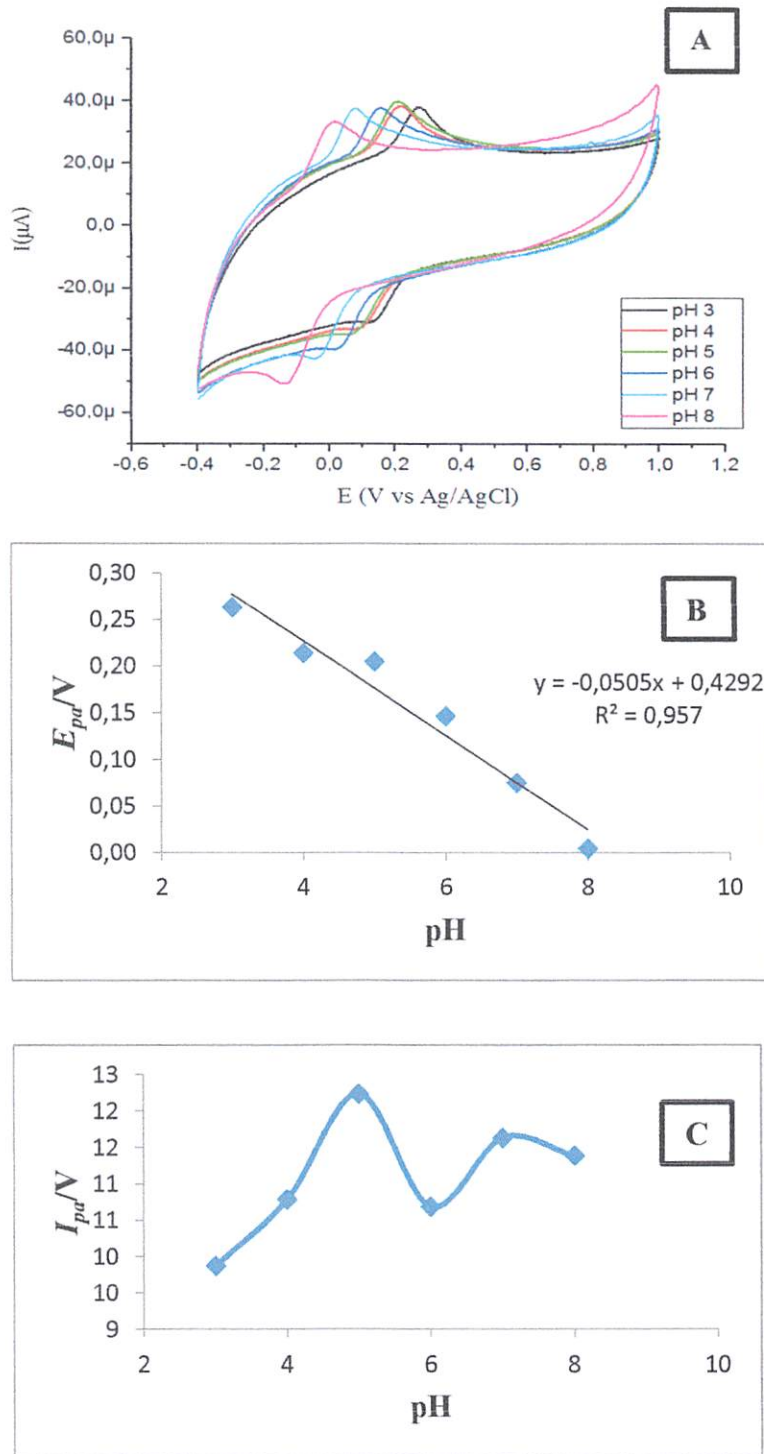
Tabel 4.1 Data arus puncak dan potensial pada analisis HQ 1 mM pada elektroda grafena dan grafena/PM.

Elektroda	$E_{pa}$	$I_{pa}$	$E_{pc}$	$I_{pc}$	$\Delta E_p$
Grafena	0,116	6,83	-0,066	11,02	0,050
Grafena/PM	0,210	13,26	0,070	14,00	0,102

Berdasarkan data voltammogram yang diperoleh dapat diketahui nilai  $I_{pa}$ ,  $I_{pc}$ ,  $E_{pa}$ ,  $E_{pc}$ , dan  $\Delta E_p$  pada masing-masing elektroda. Pada Tabel 4.1 elektroda grafena/PM memiliki nilai  $I_{pa}$  dan  $I_{pc}$  yang lebih besar dibanding elektroda grafena tanpa modifikasi. Hal ini dipengaruhi oleh adanya modifier pada permukaan elektroda yang dapat mempercepat transfer elektron.

#### 4.5 Pengaruh pH Terhadap Sifat Elektrokimia Hidrokuinon

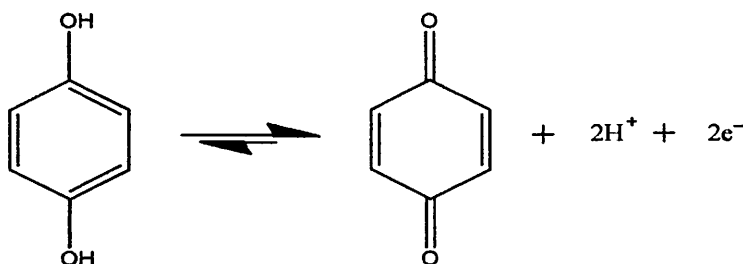
Pengaruh pH pada penelitian ini dilakukan untuk mengetahui sifat elektrokimia HQ dalam buffer pH 3-8 menggunakan teknik CV. Pengukuran dilakukan menggunakan elektroda grafena/PM dengan tiga kali pengulangan pada buffer fosfat yang dicampur dengan larutan HQ 0,001 M. Rentang potensial yang digunakan sebesar -0,4 V sampai +1 V dan laju pindai 100 mV/s.



Gambar 4.6 (A) Voltammogram siklis pengaruh pH buffer pada sifat elektrokimia HQ; (B) Pengaruh pH buffer pada potensial puncak anodik HQ; dan (C) Pengaruh pH buffer terhadap puncak arus anodik.

Pada Gambar 4.6 (A) voltammogram menunjukkan bahwa pH berpengaruh pada potensial puncak anodik ( $E_{pa}$ ) analisis HQ. Semakin besar pH maka potensial anodik akan bergeser ke arah yang lebih negatif. Hasil dari persamaan regresi antara  $E_p$  dan pH menyatakan  $E_p = -0,0506x + 0,4303$  dengan  $R^2 = 0,957$ . Nilai slope (-50,6) yang diperoleh dalam penelitian ini hampir mendekati nilai Nernst (-59) yang mana  $E_p (V) = -0,059(m/n) pH + E^0$  dengan  $m$  dan  $n$  adalah proton dan elektron. Dari hasil tersebut mengindikasikan bahwa jumlah elektron dan proton yang terlibat dalam reaksi elektrokimia menggunakan elektroda grafena/PM adalah sama ( $2e^-/2H^+$ ).

Gambar 4.6 (C) menunjukkan bahwa pH juga mempengaruhi arus puncak anodik. Pada pH 3 sampai 5 terjadi kenaikan nilai arus puncak dan mengalami penurunan pada pH 6. Suatu reaksi dapat dikatakan reversible apabila nilai arus puncak mendekati 1 (Wang, 2006). Pengukuran HQ pada pH 5 memiliki  $I_p$  yang mendekati 1 dibandingkan pH yang lain (Lampiran 5). Sehingga pada penelitian ini pH optimum dalam analisis HQ menggunakan elektroda grafena/PM adalah pH 5.



Gambar 4.7 Mekanisme reaksi redoks HQ.

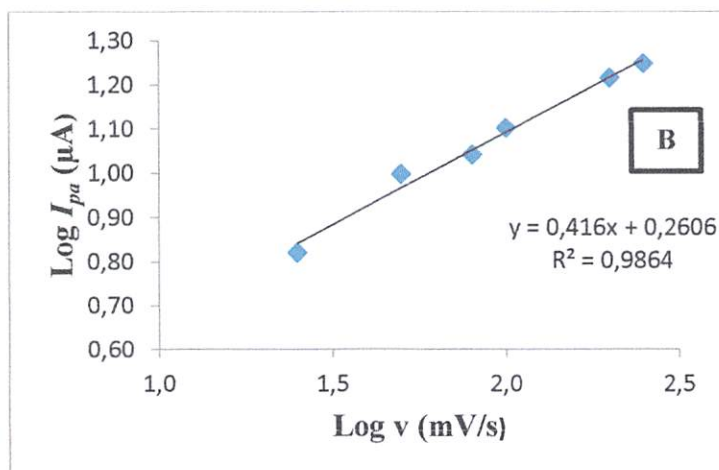
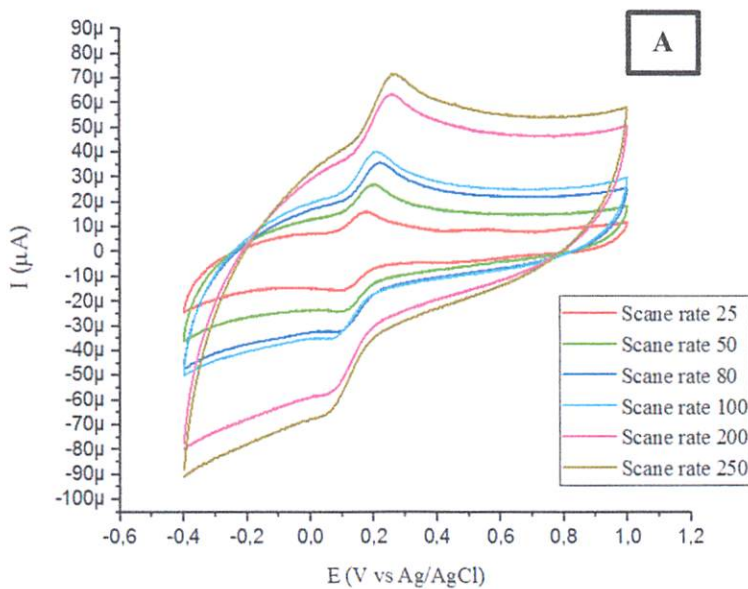
#### 4.6 Pengaruh Laju Pindai Terhadap Sifat Elektrokimia Hidrokuionon

Sifat elektrokimia HQ dapat dipengaruhi oleh laju pindai yang dipelajari menggunakan teknik CV. Pengukuran dilakukan menggunakan elektroda grafena/PM dengan tiga kali pengulangan pada buffer fosfat pH 5 dalam larutan HQ 1 mM. Rentang potensial yang digunakan sebesar -0,4 V sampai +1 V dan laju pindai pindai yang divariasikan yaitu 25, 50, 80, 100, 200, dan 250 mV/s. Gambar 4.8 menunjukkan hasil optimasi laju pindai pada analisis HQ.



Tabel 4.2 Data hasil pengukuran variasi laju pada sifat elektrokimia HQ

Laju pindai (mV/s)	$V^{1/2}$	Log v	$I_{pa}$ ( $\mu A$ )	$E_{pa}$ (V)	$I_{pc}$ ( $\mu A$ )	$E_{pc}$ (V)	$\Delta E_p$	$ I_{pa}/I_{pc} $	Log $I_{pa}$
25	5,00	1,398	6,63	0,171	7,65	0,095	0,076	0,867	0,822
50	7,07	1,699	9,96	0,196	11,75	0,098	0,098	0,847	0,998
80	8,94	1,903	11,02	0,213	13,57	0,090	0,123	0,813	1,042
100	10,00	2,000	12,67	0,205	14,21	0,068	0,137	0,892	1,103
200	14,14	2,301	16,47	0,247	20,84	0,057	0,193	0,790	1,217
250	15,81	2,398	17,74	0,260	22,73	0,043	0,217	0,780	1,249

Gambar 4.8 (A) Variasi laju pindai analisis HQ dan (B) Kurva hubungan antara log v dan log  $I_{pa}$

Laju pindai sering dikaitkan dengan laju difusi analit pada permukaan elektroda. Besarnya laju pindai akan menyebabkan terbentuknya lapisan difusi yang tipis sehingga transfer elektron semakin cepat dan menghasilkan arus yang semakin besar. Sebaliknya apabila laju pindai yang diberikan kecil maka lapisan difusi yang terbentuk akan lebih tebal sehingga transfer elektron lambat dan menghasilkan puncak arus yang kecil.

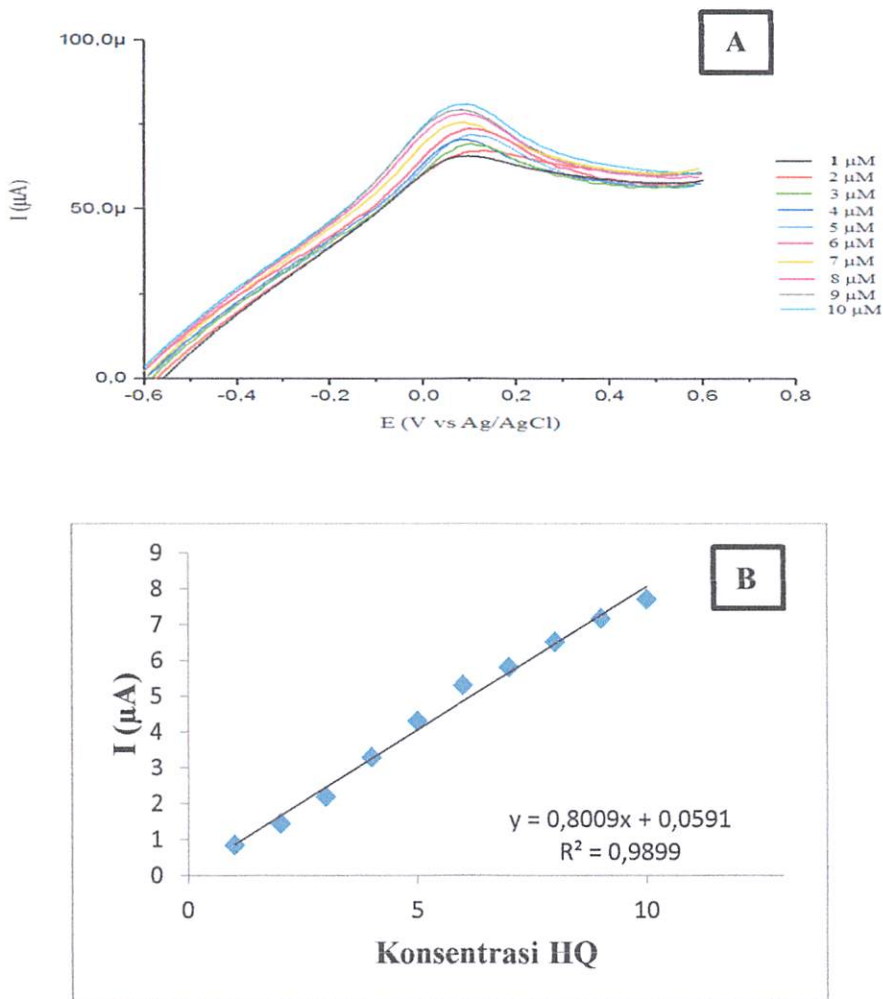
Berdasarkan teori terdapat beberapa reaksi yang dapat dinyatakan dengan nilai slope hubungan antara  $\log I_{pa}$  dan  $\log v$ . Nilai slope yang mendekati 0,5 merupakan reaksi kontrol-difusi, antara 0,5 hingga 1 merupakan campuran difusi dan absorpsi, serta mendekati 1 merupakan adsorpsi (Gosser, 1993). Pada Gambar 4.8 (B) menunjukkan hubungan yang linear antara  $\log I_{pa}$  dan  $\log v$  serta diperoleh nilai slope sebesar 0,4160. Dari data tersebut mengindikasikan bahwa terjadi reaksi kontrol-difusi pada permukaan elektroda grafena/PM.

Suatu reaksi apabila memiliki nilai  $\Delta E_p$  mencapai  $61/n$  mV maka disebut reversible,  $\Delta E_p$  sebesar  $61/n$  mV  $< \Delta E_p < 212$  mV disebut kuasi reversible, dan  $\Delta E_p$  sebesar  $>212$  mV disebut dengan reaksi irreversible (Bard, 1980). Berdasarkan Tabel 4.2 hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa variasi laju pindai sangat berpengaruh pada pengukuran HQ. Semakin besar laju yang digunakan maka nilai potensial anodik akan bergeser ke arah yang lebih positif dan potensial katodik bergeser ke arah yang lebih negatif. Selain itu juga diperoleh nilai  $\Delta E_p$  yang semakin meningkat dengan laju pindai yang semakin besar. Laju pindai yang optimum ditunjukkan pada laju pindai 100 mV/s yang memiliki nilai  $I_p$  mendekati 1 dan nilai  $\Delta E_p$  yang masih dalam rentang kuasi reversible yaitu 0,137 V.

#### **4.7 Voltametri Sapuan Linear (LSV) Hidrokuinon dengan Elektroda Grafena/PM**

Pada penelitian ini dilakukan analisis kuantitatif HQ dengan teknik voltametri sapuan linear (LSV) untuk menentukan linieritas, sensitivitas, selektivitas, limit dekteksi, akurasi, dan presisi. Pengukuran dilakukan menggunakan elektroda grafena/PM dalam larutan buffer fosfat pH 5 dengan laju

pindai 100 mV/s dan rentang potensial yang diberikan berkisar -1,0 V hingga +0,6 V. Dilakukan variasi larutan standar HQ yaitu 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, dan 10  $\mu\text{M}$ . Data hasil pengamatan dapat dilihat pada Tabel 4.3 yang menunjukkan arus puncak anodik. Semakin besar konsentrasi dari larutan HQ maka arus yang dihasilkan juga semakin besar. Sedangkan pada Gambar 4.9 B diperoleh data persamaan regresi kurva standar HQ dengan berbagai variasi yaitu  $y = 0,8009$  (HQ)+ 0,0591 dengan nilai koefisien korelasi sebesar 0,9899.



Gambar 4.9 (A) Voltammogram analisis standar HQ dengan berbagai konsentrasi dan (B) Grafik hubungan antara arus puncak anodik dengan konsentrasi HQ.

Tabel 4.3 Data arus puncak anodik analisis standar HQ.

Konsentrasi HQ ( $\mu\text{M}$ )	Arus Pucak			Rerata arus ( $\mu\text{A}$ )
	1	2	3	
1	0,83	0,81	0,90	0,8467
2	1,52	1,43	1,40	1,4500
3	2,20	2,26	2,10	2,1867
4	3,15	3,60	3,14	3,2967
5	4,30	4,16	4,50	4,3200
6	5,20	5,59	5,15	5,3133
7	5,93	5,71	5,81	5,8167
8	6,69	6,65	6,21	6,5167
9	7,25	7,10	7,17	7,1733
10	7,60	7,75	7,82	7,7233

## 4.8 Validasi Metode

### 4.8.1 Linieritas

Linieritas adalah suatu metode analisis yang dapat menghasilkan respon proporsional atau respon linear terhadap konsentrasi analit yang diukur (Harmita, 2004). Harga koefisien korelasi ( $R^2$ ) dari hasil kurva standar dan uji t digunakan sebagai parameter linieritas suatu metode. Berdasarkan persamaan regresi, diperoleh nilai koefisien korelasi sebesar 0,9899 pada pengukuran standar HQ. Dari nilai koefisien korelasi yang mendekati 1 dapat disimpulkan bahwa metode ini memiliki nilai linieritas yang baik.

Pada perhitungan uji t diperoleh nilai sebesar 27,898. Dari hasil tersebut menunjukkan bahwa nilai  $t_{hitung}$  (27,898) >  $t_{tabel}$  (2,306) sehingga dapat disimpulkan bahwa terjadi hubungan yang linear antara konsentrasi HQ dengan hasil arus puncak anodik menggunakan elektroda grafena/PM.

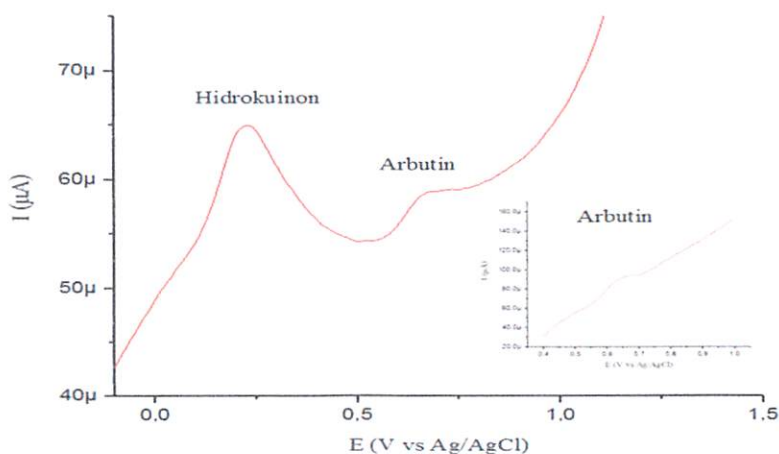
### 4.8.2 Sensitivitas

Sensitivitas merupakan metode analisis yang dapat mengenali analit dengan perbedaan paling kecil. Nilai slope yang diperoleh dari persamaan regresi kurva standar digunakan untuk menentukan nilai sensitivitas (Miller dan Miller, 2008). Semakin besar slope yang dihasilkan maka sensitivitas elektroda tersebut makin

besar. Berdasarkan kurva standar pada pengukuran HQ diperoleh persamaan regresi  $y = 0,8009x + 0,0591$  dengan nilai slope sebesar 0,8009. Dari data tersebut menunjukkan bahwa metode voltametri sapuan linier menggunakan elektroda grafena/PM memiliki nilai sensitivitas sebesar  $0,8009 \mu\text{A}/\mu\text{M}$  yang artinya setiap kenaikan konsentrasi HQ sebesar  $1 \mu\text{M}$  maka terjadi kenaikan arus sebesar  $0,8009 \mu\text{A}$ . Paramita (2018) telah melakukan analisis HQ menggunakan elektroda CPE/PM/AuNPs dengan metode voltametri sapuan linier yang sama dan diperoleh nilai sensitivitas sebesar  $10,472 \mu\text{A}$ . Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa elektroda CPE/PM/AuNPs memiliki nilai sensitivitas yang lebih baik dari pada grafena/PM karena memiliki nilai slope yang lebih besar.

#### 4.8.3 Selektivitas

Selektivitas merupakan kemampuan metode untuk mengukur suatu zat secara cermat dengan adanya zat lain yang mungkin dapat mengganggu selama pengukuran (Harmita, 2004). Pengukuran selektivitas pada penelitian ini dilakukan menggunakan elektroda grafena/PM dalam larutan campuran HQ dan arbutin. Digunakannya arbutin karena memiliki struktur yang hampir sama dengan HQ.



Gambar 4.10 Voltammogram pengukuran campuran  $10^{-3}$  HQ dan arbutin dalam buffer fosfat pH 5

Pada Gambar 4.10 menunjukkan dua puncak oksidasi yang terpisah. Pada HQ puncak anodik muncul pada potensial 0,204 V sedangkan arbutin puncak

anodiknya muncul pada potensial 0,694 V. Hal ini menandakan keberadaan arbutin dalam larutan HQ tidak mengganggu pengukuran karena puncak yang dihasilkan tidak saling tumpang tindih dan terpisah. Dari hasil tersebut disimpulkan bahwa selektivitas elektroda grafena/PM dapat dikatakan baik dalam analisis campuran larutan HQ dan arbutin.

#### 4.8.4 Limit Deteksi

Limit deteksi merupakan kemampuan suatu metode yang masih dapat mendeteksi analit dengan kadar terkecil dalam sampel (Harmita, 2004). Persamaan regresi dari kurva standar dapat digunakan untuk menghitung nilai limit deteksi pada pengukuran HQ. Pada penelitian ini diperoleh nilai limit deteksi menggunakan elektroda grafena/PM sebesar 0,97  $\mu\text{M}$  dengan data perhitungan pada Lampiran 7. Berikut ini merupakan hasil penelitian yang pernah dilakukan sebelumnya yang dapat dilihat pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Perbandingan hasil analisis HQ dengan elektroda yang berbeda.

Elektroda	Teknik	Konsentrasi	LOD	Pustaka
CPE/ferosen	LSV	1-6 $\mu\text{M}$	0,77 $\mu\text{M}$	Untari, 2017
CPE/PM/AuNPs	LSV	0,4-10 $\mu\text{M}$	0,27 $\mu\text{M}$	Paramita, 2018
Grafena/PM	LSV	1-10 $\mu\text{M}$	0,97 $\mu\text{M}$	Penelitian ini

Berdasarkan data tersebut menunjukkan bahwa limit deteksi yang diperoleh dari elektroda grafena/PM memiliki nilai yang lebih besar dibanding Untari (2017) dengan elektroda CPE/ferosen. Sehingga disimpulkan bahwa CPE/ferosen memiliki transfer elektron yang lebih baik daripada grafena/polimelamin.

#### 4.8.5 Akurasi

Akurasi merupakan ukuran yang menyatakan tingkat kedekatan konsentrasi hasil analisis dengan konsentrasi sebenarnya pada larutan HQ menggunakan elektroda grafena/PM. Pengukuran dilakukan pada konsentrasi 1-10  $\mu\text{M}$ . Data persen *recovery* hasil perhitungan digunakan untuk mengetahui keakuratan pada

analisis standar HQ. Hasil *recovery* yang didapatkan pada penelitian ini ada pada tabel 4.5.

Tabel 4.5 Data akurasi analisis HQ.

Konsentrasi ( $\mu\text{M}$ )	Arus ( $\mu\text{A}$ )	Csp ( $\mu\text{M}$ )	Akurasi (%)
1	0,8467	0,9834	98,34
2	1,4500	1,7367	86,83
3	2,1867	2,6565	88,55
4	3,2967	4,0424	101,06
5	4,3200	5,3201	106,40
6	5,3133	6,5604	109,34
7	5,8167	7,1889	102,70
8	6,5167	8,0629	100,79
9	7,1733	8,8828	98,70
10	7,7233	9,5695	95,70

Menurut Harmita (2004) rentang kesalahan pengukuran konsentrasi analit 1  $\mu\text{M}$  hingga 10  $\mu\text{M}$  masih diijinkan apabila dalam kisaran 60 % - 115 %. Pada tabel 4.5 menunjukkan nilai akurasi analisis HQ berkisar antara 86,83 % - 109,34 %. Berdasarkan data yang diperoleh dapat disimpulkan bahwa pada penelitian ini memiliki nilai akurasi yang cukup baik.

#### 4.8.6 Presisi

Presisi adalah suatu ukuran yang menyatakan tingkat kesesuaian suatu hasil pengukuran yang dilakukan pada sampel yang sama secara berulang. Nilai presisi dapat dilihat dari koefisien variasi (KV) atau yang disebut dengan simpangan baku relatif. Hasil data presisi dapat dilihat pada Tabel 4.6.

Tabel 4.6 Hasil perhitungan standar deviasi (SD) dan koefisien variasi (KV) analisis HQ.

Konsentrasi HQ ( $\mu\text{M}$ )	Arus Pucak			Rerata arus ( $\mu\text{A}$ )	SD	KV (%)
	1	2	3			
1	0,83	0,81	0,90	0,8467	0,0469	5,5391
2	1,52	1,43	1,40	1,4500	0,0624	3,7600
3	2,20	2,26	2,10	2,1867	0,0808	3,2833
4	3,15	3,60	3,14	3,2967	0,2627	8,0529
5	4,30	4,16	4,50	4,3200	0,1709	4,2051
6	5,20	5,59	5,15	5,3133	0,2409	4,9522
7	5,93	5,71	5,81	5,8167	0,1102	1,9443
8	6,69	6,65	6,21	6,5167	0,2663	4,1188
9	7,25	7,10	7,17	7,1733	0,0751	1,0328
10	7,60	7,75	7,82	7,7233	0,1124	1,3931

Menurut Travenier (2004) syarat keberterimaan nilai  $KV_{\text{Horwitz}}$  pada konsentrasi 1  $\mu\text{M}$  adalah 16 %. Nilai presisi yang diperoleh dari pengukuran larutan standar HQ menggunakan elektroda grafena/PM berkisar antara 1,0328 % - 8,0529 %. Sehingga disimpulkan pada penelitian ini analisis standar HQ menggunakan elektroda grafena/PM memiliki nilai presisi yang baik.

#### 4.9 Analisis Hidrokuinon pada Sampel Kosmetik

Analisis HQ pada sampel kosmetik dilakukan menggunakan elektroda grafena/PM. Pada penelitian ini digunakan sampel kosmetik berupa *body lotion* yang ada di pasaran. Pengukuran dilakukan sebanyak tiga kali pengulangan dari larutan sampel dalam buffer fosfat pH 5 yang ditambah HQ. Hasil analisis HQ dapat dilihat pada tabel 4.7.

Tabel 4.7 Hasil perhitungan akurasi pada sampel kosmetik

Konsentrasi HQ	Arus ( $\mu\text{A}$ )			Akurasi (%)		
	1	2	3	1	2	3
0	0	0	0	-	-	-
1	0,91	0,92	0,70	106,24	107,49	80,02
2	1,20	1,60	1,31	71,23	96,20	78,09



**BAB V**  
**KESIMPULAN DAN SARAN**

## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN



#### 5.1 Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan yang disampaikan dapat disimpulkan bahwa :

1. Karakterisasi luas permukaan efektif elektroda grafena/PM menunjukkan bahwa elektroda grafena/PM memiliki luas permukaan 2 kali lebih besar dibanding elektroda grafena tanpa modifikasi.
2. Sifat elektrokimia pada analisis HQ menggunakan elektroda grafena/PM secara CV menunjukkan kondisi optimum pada pH 5 dengan laju pindai 100 mV/s.
3. Validitas metode analisis HQ pada elektroda grafena/PM dengan teknik LSV memiliki nilai koefisien korelasi sebesar 0,9899; sensitivitas 0,8009  $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ ; limit deteksi 0,97  $\mu\text{M}$ ; presisi 1,0328 % - 8,0529 %; akurasi antara 86,83 % - 109,34 % serta menunjukkan selektifitas yang baik pada pengukuran simultan HQ dan arbutin.

#### 5.2 Saran

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dan hasil yang diperoleh maka saran yang dapat diberikan yaitu :

Diperlukan penelitian lebih lanjut tentang analisis HQ menggunakan elektroda termodifikasi dengan material baru untuk meningkatkan selektivitas dan sensitivitasnya.

## DAFTAR PUSTAKA

## DAFTAR PUSTAKA



- Badan POM RI, 2015. *Persyaratan Teknis Bahan Kosmetik*.
- Badan POM RI, 2016. *Waspada Kosmetik Mengandung Bahan Berbahaya "Teliti Sebelum Memilih Kosmetik."*
- Baskar, S., Liao, C.-W., Chang, J.-L., Zen, J.-M., 2012, **Electrochemical Synthesis Of Electroactive Poly(Melamine) with Mechanistic Explanation and Its Applicability To Functionalize Carbon Surface To Prepare Nanotube–Nanoparticles Hybrid**, *Electrochimica Acta*, 88, 1-5.
- Bard, A.J., Faulkner, L.R., York, N., 1994, **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**, *Electrochemistry*, 2<sup>nd</sup>ed., New York.
- Bhatt, D.P., Anbuhezzein, M., Balasubramanian, R., Udhayan, R. Venkatesan, V.K., 1993, **Cyclic Voltammetric Study of Quinone-Hydroquinone Organic System in Aqueous Magnesium Perchlorate Electrolyte**, *Journal of Power Source*, 45, 177-186.
- Chen, K., Zhang, Z.-L., Liang, Y.-M., Liu, W., 2013., **A Graphene-Based Electrochemical Sensor for Rapid Determination of Phenols in Water**, *Sensors*, 13, 6204-6216.
- Couteau, C., Coiffard, L., 2016, **Overview of Skin Whitening Agent: Drugs and Cosmetic Product**, *Cosmetic*, 3, 27.
- Du, H., Ye, J., Zhang, J., Huang, X., Yu, C., 2011, **A Voltammetric Sensor Based On Graphene-Modified Electrode For Simultaneous Determination Of Catechol And Hydroquinone**, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 650, 209-213.
- Elferjani, H.S., Ahmida, A.H.S., Ahmida, A., 2017, **Determination of Hydroquinone in Some Pharmaceutical and Cosmetic Preparations by Spectrophotometric Method**, *International Journal of Science and Research*, ISSN: 2319-7064.
- Eungita, F.J., Leitão, A.L., 2013, **Hydroquinone: Environmental Pollution, Toxicity, and Microbial Answer**, *BioMed Research International*, 14.
- Gimeno, P., Maggio, A.F., Bancillon M., Lassu, N., Gornes, H., Brenier, C., Lempereur, L., 2015, **HPLC–UV Methode for the Identification and Screening of Hydroquinone, Ethers of Hydroquinone and Corticosteroids Possibly Used as Skin-Whitenig Agent in Illicit Cosmetic Products**, *Journal of Chromatographi Science*, 1-10.

- Gosser, D.K.Jr., 1993, *Cyclic Voltammetry Simulation and Reaction of Hydroquinone*, USA: VCH Publisher.
- Harmita., 2004, **Pentunjuk Pelaksanaan Validasi Metode Dan Cara Perhitungannya**, *Majalah Ilmu Kefarmasian*, Vol. I, No.3, 117-135.
- Harsini, M., 2006, **Pembuatan Elektroda Komposit Polipirol/1,10-Dibenzyl-1,10-Diaza-18-Crown-6 Secara Elektropolimerisasi Sebagai Sensor Voltametri Ion  $Hg^{2+}$  Pada Orde Konsentrasi Pikomolar**, *Disertasi*, Institut Teknologi Bandung, Bandung.
- He, S., He, P., Zhang, X., Zhang, X., Liu, K., Jia, L., Dong, F., 2018, **Poly(Glycine)/Graphene Oxide Modified Glassy Carbon Electrode: Preparation, Characterization and Simultaneous Electrochemical Determination Of Dopamine, Uric Acid, Guanine and Adenine**, *Analytical Chimica Acta*, 1031, 75-82.
- Hu, S., Wang, Y., Wang, X., Xu, L., Xiang, J., Sun, W., 2012, **Electrochemical Detection Of Hydroquinone with Nanoparticle and Graphene Modified Carbon Ionic Liquid Eleectrode**, *Sensor and Actuators B: Chemical*, 168, 27-33.
- Huang, X., Zeng, Z., Zhang, H., 2013, **Metal Dichalcogenide Nanosheets: Preparation, Properties, and Application**, *Chem. Soc. Rev.*, 42, 1934.
- Kesavan, S., Kumar, D. R., Lee, Y. R., & Shim, J.-J., 2017, **Determination Of Tetracycline In The Presence Of Major Interference In Human Urine Samples Using Polymelamine/Electrochemically Reduced Graphene Oxide Modified Electrode**, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 241, 455–465.
- Kissinger, P.T., Lafayette, W., Heineman, W.R., 1983, *Cyclic Voltammetry*, 702-706.
- Kounaves, S.P., 2017. *Voltammetri Technique. Hand. Instrum. Tech. Anal. Chem.* Tufts University.
- Li, D., Kaner, R.B., 2008, **Graphene-Based Material**, *Material Science*, 320, 1170.
- Li, H., Wang, X., Yu, Z., 2013, **Electrochemical biosensor for sensitively simultaneous determination of dopamine, uric acid, guanine, and adenine based on poly-melamine and nano Ag hybridized film-modified electrode**, *J Solid State Electrochem*, 18, 105-113.
- Li, J., Zeng, X., Ren, T., Heide, E.V.D., 2014, **The Preparation of Graphene Oxide and Its Derivatives and Their Application in Bio-Tribological Systems**, *Lubrican*, 2075-4442.

- Liu, M., Wang, L., Meng, Y., Chen, Q., Li, H., Zhang, Y., & Yao, S., 2014, **(4-Ferrocenylethyne) Phenylamine Functionalized Graphene Oxide Modified Electrode for Sensitive Nitrite Sensing**, *Electrochimica Acta*, 116, 504–511.
- McCreery, R. L., 2008, **Advance Carbon Electrode Materials For Molecular Electrochemistry**, *Chemical Reviews*, 108 (7), pp. 2646-2687.
- Miller, J.C. and Miller, J.N., 1998. *Statistics for Analytical Chemistry*, 3<sup>rd</sup> edition, Ellis Horwood Ltd, New York.
- Naveen, M.H., Gurudatt, N.G., Shim, Y.-B., 2017, **Application of conducting polymer composite to electrochemical sensor: A review**, *Applied Materials Today*, 9, 419-433.
- Niaz, A., Sirajuddi, Afzal, Shah, A., Mahesar, S.A., Rauf, A., 2008, **Adsorptive Stripping Voltammetry Determination Of Hydroquinone using an Electrochemically Pretreated Glassy Carbon Electrode**, *Pak. J. Anal. Environ. Chem.* Vol. 9, 2, 110-117.
- Odumosu, P.O., Ekwe T.O., 2010, **Identification and Spectrophotometric Determination of Hydroquinone Levels in Some Cosmetic Creams**, *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, Vol. 4(5), 231-234.
- Palanisamy, S., Ramaraj, S. K., Chen, S.-M., Chiu, T.-W., Velusamy, V., Yang, T. C., Chen, T.W., Selvam, S., 2017, **One pot electrochemical synthesis of poly(melamine) entrapped gold nanoparticles composite for sensitive and low level detection of catechol**, *Journal of Colloid and Interface Science*, 496, 364-370.
- Palumbo, A., d'Ischia, M., Misuraca, G., Prota, G., 1991, **Mechanism of inhibition of melanogenesis by hydroquinone**, *Biochimica et Biophysica Acta*, 1073, 85-90.
- Papaspyrides, C.D., Protopapas, S. A., 1987, **E.s.r Approachon Hydroquinone-Melamin Possible Interaction**, *Int. J. Biol. Macromol.*, Vol, 10.
- Paramita, D.R.A., 2018, **Modifikasi Elektroda Pasta Karbon Menggunakan Polimelamin/Nanopartikel Emas Secara Elektrokimia Sebagai Sensor Voltametri Hidrokuinon**, *Tesis*, Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Airlangga, Surabaya.
- Peng, J., Feng, Y., Han, X-X., Gao, Z-N., 2016, **Simultaneous determination of bisphenol A and hydroquinone using a poly(melamine) coated graphene doped carbon carbon pasta electrode**, *Microchim Acta*, 183:2289-2296.
- Priyadarsini, S., Mohanty S., Mukherjee, S., Basu, S., and Mishra, M., 2018, **Graphene and graphene oxide as nanomaterials for medicine and**

- biology application**, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, Vol 8 (2), pp 123–137.
- Siddique S., Parveen Z., Ali, Z., Zaheer M., 2012, **Qualitative and Quantitative Estimation of Hydroquinone in Skin Whitening Cosmetics**, *Journal of Cosmetic, Dermaologi Sciences and Application*, 2, 224-228.
- Singh, R and Tripathi., C, H., 2018, **Synthesis of Colloidal Graphene by Electrochemical Exfoliation of Graphite in Lithium Sulphate**, 5, 973-979.
- Singh, V., Joung, D., Zhai, L., Das, S., Khondaker, S.I., Seal, S., 2011, **Graphene based materials: Past, present and future**, *Progress in Materials Science*, 56, 1178-1271.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Crouch, S.R., 2007, *Principles of Instrument Analysis, Sixth Edition*, Brooks/Cole-Thomson Learning, Inc, USA.
- Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.J., Crouch, S.R., 2014, *Fundamentals of Analysis Chemistry, Ninth Edition*, Brooks/Cole, USA.
- Song, Y., Lu, Y., Zju, C., Li, H., Du, D., Lin, Y., 2016, **Recent Advances in Electrochemical Biosensors based on Graphene Two-Dimensional Nanomaterials**, *Biosensors and Bioelectronics*, 76, 195-212.
- Su, Y.-L., & Cheng, S.-H., 2015, **Sensitive And Selective Determination Of Gallic Acid In Green Tea Samples Based on an Electrochemical Platform Of Poly(Melamine) Film**, *Analytica Chimica Acta*, 901, 41–50.
- Traveir, L., Loose, M. And Bockstaele, E., 2004, **Trend in Quality in The Analytical Laboratory. II. Analytical Method Validation and Quality Assurance**, *Trends Anal. Chem.* 23 (8), 535-525.
- Wang, J., 2001, *Analytical Electrochemistry, Second Edition*, Wiley-VCH.
- Wang, J., 2006, *Analytical Electrochemistry, 3<sup>rd</sup>*, John Wiley & Sons, INC., USA.
- Wasterhof, W. and Kooyers, T.J., 2005, **Hydroquinone and Its Analogues in Dermatology -A Potential Health Risk**, *Journal of Cosmetic Dermatology*, 4, 55-59.
- Widyaningrum, B. A., 2018, **Modifikasi Elektroda Pasta Karbon Dengan Polimelamin/Nano Partikel Emas Secara Elektrokimia Sebagai Sensor Voltametri Dopamin**, *Tesis*, Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Airlangga, Surabaya.

**LAMPIRAN**



## LAMPIRAN

### Lampiran 1. Perhitungan Larutan HQ

- **Larutan induk hidrokuinon 0,1 M**

$$0,1 \text{ M} = \frac{\text{mol}}{v} = \frac{\text{mol}}{0,05 \text{ L}} \rightarrow \text{mol} = 0,005 \text{ mol}$$

$$\text{Massa} = \text{mol} \times \text{Mr} = 0,005 \times 110,11 = 0,5505 \text{ gram}$$

Sehingga dibutuhkan 0,5505 gram serbuk HQ untuk membuat larutan induk hidrokuinon 0,1 M sebanyak 50 mL.

- **Larutan kerja hidrokuinon 0,01 M**

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$0,1 \text{ M} \times V_1 = 10^{-2} \text{ M} \times 50 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{0,01 \text{ M} \times 50 \text{ mL}}{0,1 \text{ M}}$$

$$V_1 = 5,0 \text{ mL}$$

- **Larutan kerja hidrokuinon 0,001 M**

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$0,01 \text{ M} \times V_1 = 10^{-3} \text{ M} \times 50 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{0,001 \text{ M} \times 50 \text{ mL}}{0,01 \text{ M}}$$

$$V_1 = 5,0 \text{ mL}$$

- **Larutan kerja hidrokuinon 0,0001 M**

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$0,001 \text{ M} \times V_1 = 10^{-4} \text{ M} \times 100 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{0,0001 \text{ M} \times 100 \text{ mL}}{0,001 \text{ M}}$$

$$V_1 = 10 \text{ mL}$$

- **Perhitungan larutan standar hidrokuinon**

Pengenceran larutan hidrokuinon 0,0001 M menjadi 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, dan 10  $\mu\text{M}$  sebanyak 50 mL menggunakan rumus perhitungan pengenceran untuk mengetahui volume hidrokuinon 0,0001 M yang dibutuhkan.

- Pembuatan larutan standar hidrokuinon 1  $\mu\text{M}$

$$\begin{aligned} M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\ 0,1 \text{ mM} \times V_1 &= 10^{-6} \text{ M} \times 50 \text{ mL} \\ V_1 &= \frac{0,000001 \text{ M} \times 50 \text{ mL}}{0,0001 \text{ M}} \\ V_1 &= 0,5 \text{ mL} \end{aligned}$$

- Pembuatan larutan standar hidrokuinon 2  $\mu\text{M}$

$$\begin{aligned} M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\ 0,1 \text{ mM} \times V_1 &= 2 \times 10^{-6} \text{ M} \times 50 \text{ mL} \\ V_1 &= \frac{0,000002 \text{ M} \times 50 \text{ mL}}{0,0001 \text{ M}} \\ V_1 &= 1,0 \text{ mL} \end{aligned}$$

- Pembuatan larutan standar hidrokuinon 3  $\mu\text{M}$

$$\begin{aligned} M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\ 0,1 \text{ mM} \times V_1 &= 3 \times 10^{-6} \text{ M} \times 50 \text{ mL} \\ V_1 &= \frac{0,000003 \text{ M} \times 50 \text{ mL}}{0,0001 \text{ M}} \\ V_1 &= 1,5 \text{ mL} \end{aligned}$$

- Pembuatan larutan standar hidrokuinon 4  $\mu\text{M}$

$$\begin{aligned} M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\ 0,1 \text{ mM} \times V_1 &= 4 \times 10^{-6} \text{ M} \times 50 \text{ mL} \\ V_1 &= \frac{0,000004 \text{ M} \times 50 \text{ mL}}{0,0001 \text{ M}} \\ V_1 &= 2,0 \text{ mL} \end{aligned}$$

- Pembuatan larutan standar hidrokuinon 5  $\mu\text{M}$

$$\begin{aligned} M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\ 0,1 \text{ mM} \times V_1 &= 5 \times 10^{-6} \text{ M} \times 50 \text{ mL} \\ V_1 &= \frac{0,000005 \text{ M} \times 50 \text{ mL}}{0,0001 \text{ M}} \\ V_1 &= 2,5 \text{ mL} \end{aligned}$$

- Pembuatan larutan standar hidrokuinon 6  $\mu\text{M}$

$$\begin{aligned} M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\ 0,1 \text{ mM} \times V_1 &= 6 \times 10^{-6} \text{ M} \times 50 \text{ mL} \\ V_1 &= \frac{0,000006 \text{ M} \times 50 \text{ mL}}{0,0001 \text{ M}} \\ V_1 &= 3,0 \text{ mL} \end{aligned}$$

- Pembuatan larutan standar hidrokuinon 7  $\mu\text{M}$

$$\begin{aligned} M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\ 0,1 \text{ mM} \times V_1 &= 7 \times 10^{-6} \text{ M} \times 50 \text{ mL} \\ V_1 &= \frac{0,000007 \text{ M} \times 50 \text{ mL}}{0,0001 \text{ M}} \\ V_1 &= 3,5 \text{ mL} \end{aligned}$$

- Pembuatan larutan standar hidrokuinon 8  $\mu\text{M}$

$$\begin{aligned} M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\ 0,1 \text{ mM} \times V_1 &= 8 \times 10^{-6} \text{ M} \times 50 \text{ mL} \\ V_1 &= \frac{0,000008 \text{ M} \times 50 \text{ mL}}{0,0001 \text{ M}} \\ V_1 &= 4,0 \text{ mL} \end{aligned}$$

- Pembuatan larutan standar hidrokuinon 9  $\mu\text{M}$

$$\begin{aligned} M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\ 0,1 \text{ mM} \times V_1 &= 9 \times 10^{-6} \text{ M} \times 50 \text{ mL} \\ V_1 &= \frac{0,000009 \text{ M} \times 50 \text{ mL}}{0,0001 \text{ M}} \\ V_1 &= 4,5 \text{ mL} \end{aligned}$$

- Pembuatan larutan standar hidrokuinon 10  $\mu\text{M}$

$$\begin{aligned} M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\ 0,1 \text{ mM} \times V_1 &= 10 \times 10^{-6} \text{ M} \times 50 \text{ mL} \\ V_1 &= \frac{0,00001 \text{ M} \times 50 \text{ mL}}{0,0001 \text{ M}} \\ V_1 &= 5,0 \text{ mL} \end{aligned}$$

**Lampiran 2. Perhitungan Larutan Melamin****• Larutan melamin 0,01 M**

$$0,01 \text{ M} = \frac{\text{mol}}{v} = \frac{\text{mol}}{0,1 \text{ L}} \rightarrow \text{mol} = 0,001 \text{ mol}$$

$$\text{Massa} = \text{mol} \times \text{Mr} = 0,001 \times 126 = 0,126 \text{ gram}$$

Larutan melamin 0,01 M dibuat dengan menimbang padatan melamin ( $\text{Mr}=126,12$ ) sebanyak 0,126 gram yang dilarutkan dengan 20 mL UHP dalam gelas beker hingga larut sempurna. Larutan tersebut dipindah secara kuantitatif ke labu ukur 100 mL kemudian diencerkan sampai tanda batas dengan UHP dan dikocok sampai homogen.

**Lampiran 3. Perhitungan Larutan Buffer**

- Pembuatan larutan asam fosfat 0,1 M**

$$\begin{aligned}
 \text{Diketahui : } Mr \text{ H}_3\text{PO}_4 &= 97,99 \text{ gram/mol} \\
 \rho \text{ H}_3\text{PO}_4 &= 1,685 \text{ gram/cm}^3 \\
 C \text{ H}_3\text{PO}_4 &= 85 \% \\
 \text{Vol H}_3\text{PO}_4 &= 100 \text{ mL} \\
 M &= \frac{C \times \rho}{Mr} \times \frac{1000}{V \text{ (mL)}} \\
 M &= \frac{85 \times 1,685}{97,99 \text{ gram/mol}} \times \frac{1000}{100 \text{ mL}} \\
 M &= 14,615 \text{ M}
 \end{aligned}$$

Selanjutnya ditanya volume asam fosfat yang dibutuhkan untuk membuat asam fosfat 0,1 M 100 mL.

$$\begin{aligned}
 M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\
 14,615 \text{ M} \times V_1 &= 0,1 \text{ M} \times 100 \text{ mL} \\
 V_1 &= 0,68 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

- Pembuatan larutan natrium dihidrogenfosfat 0,1 M**

$$\text{Diketahui : } Mr \text{ NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 156 \text{ gram/mol}$$

$$\text{Volume NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 100 \text{ mL}$$

$$\begin{aligned}
 M &= \frac{\text{gram}}{Mr} \times \frac{1000}{V \text{ (mL)}} \\
 0,1 \text{ M} &= \frac{\text{gram}}{156 \text{ gram/mol}} \times \frac{1000}{100 \text{ mL}} \\
 \text{Massa} &= 1,5600 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

Massa yang dibutuhkan untuk membuat larutan natrium dihidrogen fosfat 0,1 M sebanyak 100 mL yaitu 1,5600 gram.

- **Pembuatan larutan dinatrium hidrogenfosfat 0,1 M**

Diketahui : Mr  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  = 177,99 gram/mol

Volume  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  = 100 mL

$$M = \frac{\text{gram}}{\text{Mr}} \times \frac{1000}{V (\text{mL})}$$

$$0,1 \text{ M} = \frac{\text{gram}}{177,99 \text{ gram/mol}} \times \frac{1000}{100 \text{ mL}}$$

$$\text{Massa} = 1,7800 \text{ gram}$$

Massa yang dibutuhkan untuk membuat larutan dinatrium hidrogen fosfat 0,1 M sebanyak 100 mL yaitu 1,7800 gram.

- **Pembuatan larutan buffer fosfat pH 3 dan 4**

Diketahui : Basa Konjugasi =  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1 N

Asam =  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1 N

Ka =  $7,5 \times 10^{-3}$

Volume Buffer = 100 mL

$$[\text{H}^+] = \text{Ka} \times \frac{\text{H}_3\text{PO}_4}{\text{NaH}_2\text{PO}_4}$$

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{\text{NaH}_2\text{PO}_4}{\text{H}_3\text{PO}_4}$$

$$3 = -\log \text{Ka} + \log \frac{\text{NaH}_2\text{PO}_4}{\text{H}_3\text{PO}_4}$$

$$3 = -\log 7,5 \times 10^{-3} + \log \frac{\text{NaH}_2\text{PO}_4}{\text{H}_3\text{PO}_4}$$

$$3 = 2,1249 + \log \frac{\text{NaH}_2\text{PO}_4}{\text{H}_3\text{PO}_4}$$

$$\text{Log} \frac{\text{NaH}_2\text{PO}_4}{\text{H}_3\text{PO}_4} = 0,8751$$

$$\frac{\text{NaH}_2\text{PO}_4}{\text{H}_3\text{PO}_4} = 10^{0,8751}$$

$$\frac{\text{NaH}_2\text{PO}_4}{\text{H}_3\text{PO}_4} = 7,5007$$

$$[\text{NaH}_2\text{PO}_4] = 7,5007 \times [\text{H}_3\text{PO}_4]$$

$$(V \times M)_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 7,5007 \times (V \times M)_{\text{H}_3\text{PO}_4}$$

$$V_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} \times 0,1 \text{ M} = 7,5007 \times V_{\text{H}_3\text{PO}_4} \times 0,1 \text{ M}$$

$$V_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 7,5007 \times V_{\text{H}_3\text{PO}_4}$$

$$V_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} + V_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 100 \text{ mL}$$

$$(7,5007 \times V_{\text{H}_3\text{PO}_4}) + V_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 100 \text{ mL}$$

$$8,5007 V_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 100 \text{ mL}$$

$$V_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{100 \text{ mL}}{8,5007}$$

$$V_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 11,76 \text{ mL} \sim 12 \text{ mL}$$

$$V_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 88 \text{ mL}$$

Jadi untuk membuat larutan buffer pada pH 3 dibutuhkan volume  $V_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 12 \text{ mL}$  sedangkan  $V_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 88 \text{ mL}$ . Untuk pembuatan larutan buffer pH 4 dilakukan dengan cara yang sama seperti perhitungan di atas.

Tabel L3.1 Komposisi volume larutan  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1 M dan  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1 M

pH Teoritis	Volume (mL)	
	$\text{H}_3\text{PO}_4$ 0,1 M	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 0,1 M
3	12	88
4	1,5	98,5

Campuran larutan dimasukkan dalam gelas beker 100 mL dan dilakukan pengukuran pH larutan dengan pH meter. Apabila buffer terlalu asam, maka dilakukan penambahan tetes demi tetes larutan  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1 M hingga mencapai pH yang diinginkan. Apabila buffer terlalu basa, maka dilakukan penambahan tetes demi tetes larutan  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,1 M hingga mencapai pH yang diinginkan.

- Pembuatan larutan buffer fosfat pH 5 sampai 8**

$$\begin{aligned}
 \text{Diketahui : Basa Konjugasi} &= \text{Na}_2\text{HPO}_4 \text{ 0,1 N} \\
 \text{Asam} &= \text{NaH}_2\text{PO}_4 \text{ 0,1 N} \\
 \text{Ka} &= 6,2 \times 10^{-8} \\
 \text{Volume buffer} &= 100 \text{ mL} \\
 [\text{H}^+] &= \text{Ka} \times \frac{\text{NaH}_2\text{PO}_4}{\text{Na}_2\text{HPO}_4} \\
 \text{pH} &= \text{pKa} + \log \frac{\text{Na}_2\text{HPO}_4}{\text{NaH}_2\text{PO}_4} \\
 7 &= -\log \text{Ka} + \log \frac{\text{Na}_2\text{HPO}_4}{\text{NaH}_2\text{PO}_4} \\
 7 &= -\log 6,2 \times 10^{-8} + \log \frac{\text{Na}_2\text{HPO}_4}{\text{NaH}_2\text{PO}_4} \\
 7 &= 7,2076 + \log \frac{\text{Na}_2\text{HPO}_4}{\text{NaH}_2\text{PO}_4} \\
 \log \frac{\text{Na}_2\text{HPO}_4}{\text{NaH}_2\text{PO}_4} &= -0,2076 \\
 \frac{\text{Na}_2\text{HPO}_4}{\text{NaH}_2\text{PO}_4} &= 10^{-0,2076} \\
 \frac{\text{Na}_2\text{HPO}_4}{\text{NaH}_2\text{PO}_4} &= 0,6200 \\
 [\text{Na}_2\text{HPO}_4] &= 0,6200 \times [\text{NaH}_2\text{PO}_4] \\
 (\text{V} \times \text{M})_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} &= 0,6200 \times (\text{V} \times \text{M})_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} \\
 \text{V}_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} \times 0,1 \text{ M} &= 0,6200 \times \text{V}_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} \times 0,1 \text{ M} \\
 \text{V}_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} &= 0,6200 \times \text{V}_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} \\
 \text{V}_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} + \text{V}_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} &= 100 \text{ mL} \\
 (0,6200 \times \text{V}_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}) + \text{V}_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} &= 100 \text{ mL}
 \end{aligned}$$



$$1,6200 V_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 100 \text{ mL}$$

$$V_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = \frac{100 \text{ mL}}{1,6200}$$

$$V_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 61,73 \text{ mL} \sim 62 \text{ mL}$$

$$V_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 38 \text{ mL}$$

Jadi untuk membuat larutan buffer pH 7 dibutuhkan  $V_{\text{NaH}_2\text{PO}_4} = 62 \text{ mL}$  sedangkan  $V_{\text{Na}_2\text{HPO}_4} = 38 \text{ mL}$ . Untuk pembuatan larutan buffer pH 5, 6, dan 8 dilakukan dengan cara yang sama seperti perhitungan diatas.

Tabel L3.2 Komposisi volume larutan  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,1 M dan  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1 M

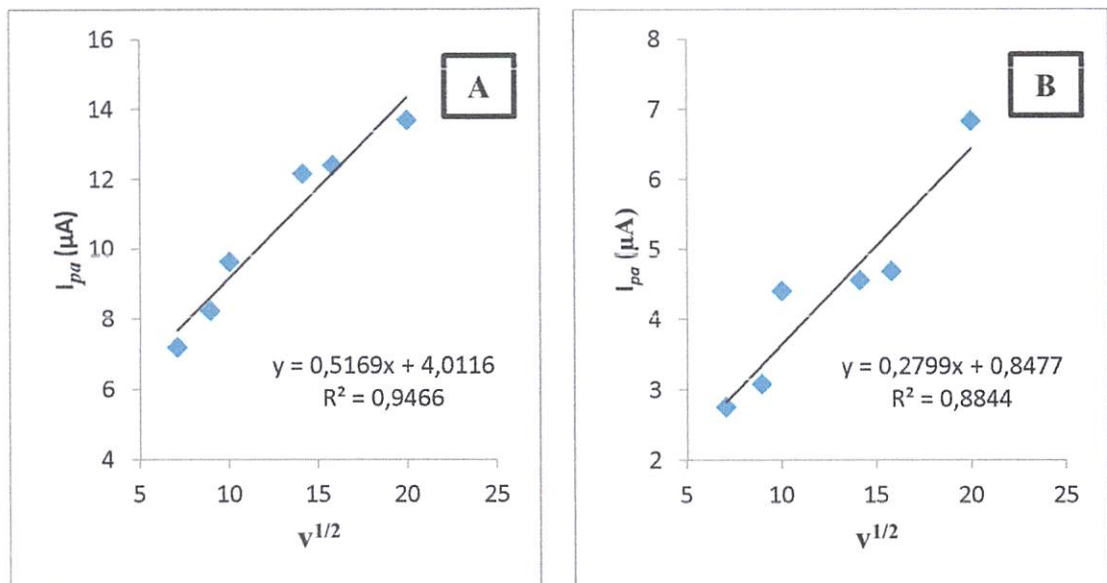
pH Teoritis	Volume (mL)	
	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 0,1 M	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 0,1 M
5	1	99
6	6	94
7	38	62
8	86	14

Campuran larutan dimasukkan dalam gelas beker 100 mL dan dilakukan pengukuran pH larutan dengan pH meter. Apabila buffer terlalu asam, maka dilakukan penambahan tetes demi tetes larutan  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  0,1 M hingga mencapai pH yang diinginkan. Apabila buffer terlalu basa, maka dilakukan penambahan tetes demi tetes larutan  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  0,1 M hingga mencapai pH yang diinginkan.

#### Lampiran 4. Data Hasil Perhitungan Luas Permukaan Efektif Elektroda

Tabel L4.1 Data hasil pengukuran luas permukaan efektif elektroda grafena/PM dan grafena.

Laju pindai	$V^{1/2}$	$I_{pa}$ (grafena/PM)	$I_{pa}$ (grafena)
50	7,07	7,20	2,76
80	8,94	8,23	3,09
100	10,00	9,64	4,41
200	14,14	12,16	4,56
250	15,81	12,41	4,69
400	20,00	13,69	6,84



Gambar L4.1 Kurva hubungan  $v^{1/2}$  terhadap  $I_{pa}$  dalam penentuan luas permukaan (A) Elektroda grafena/PM dan (B) Elektroda grafena.

**Lampiran 5. Data Hasil Pengukuran pH**

Tabel L5.1 Data Hasil Pengukuran Pengaruh pH

pH	$I_{pa}$ ( $\mu A$ )				$E_{pa}$ (V)			
	1	2	3	Rerata	1	2	3	Rerata
3	9,81	10,06	9,75	9,87	0,256	0,266	0,268	0,263
4	10,78	10,70	10,90	10,79	0,214	0,214	0,214	0,214
5	12,52	12,19	12,00	12,24	0,202	0,206	0,206	0,205
6	10,18	10,89	11,00	10,69	0,152	0,144	0,144	0,147
7	11,99	11,54	11,38	11,64	0,072	0,076	0,078	0,075
8	11,02	11,65	11,50	11,39	0,004	0,004	0,006	0,005

pH	$I_{pc}$ ( $\mu A$ )				$E_{pc}$ (V)			
	1	2	3	Rerata	1	2	3	Rerata
3	12,99	13,02	12,97	12,99	0,130	0,130	0,130	0,130
4	13,69	13,80	13,83	13,77	0,088	0,082	0,088	0,086
5	14,58	14,28	14,24	14,37	0,070	0,071	0,072	0,071
6	15,74	16,61	16,16	16,17	0,020	0,022	0,018	0,020
7	19,48	19,01	19,39	19,29	-0,042	-0,042	-0,042	-0,042
8	22,80	22,61	23,32	22,91	-0,134	-0,134	-0,128	-0,132

pH	$I_{pa}$	$I_{pc}$	$ I_{pa}/I_{pc} $
3	9,87	12,99	0,760
4	10,79	13,77	0,784
5	12,24	14,37	0,852
6	10,69	16,17	0,661
7	11,64	19,29	0,603
8	11,39	22,91	0,497

**Lampiran 6. Data Hasil Pengukuran Pengaruh Laju Pindai**

Tabel L6.1 Data puncak anodik

Laju pindai	$I_{pa}$ ( $\mu\text{A}$ )				$E_{pa}$ (V)			
	1	2	3	Rerata	1	2	3	Rerata
25	6,70	7,49	5,71	6,63	0,170	0,176	0,168	0,171
50	10,09	9,27	10,52	9,96	0,190	0,194	0,204	0,196
80	11,22	10,96	10,89	11,02	0,214	0,212	0,212	0,213
100	13,56	12,28	12,18	12,67	0,202	0,206	0,206	0,205
200	17,25	16,23	15,93	16,47	0,246	0,246	0,248	0,247
250	18,96	17,12	17,15	17,74	0,266	0,256	0,258	0,260

Tabel L6.2 Data puncak katodik

Laju pindai	$I_{pc}$ ( $\mu\text{A}$ )				$E_{pc}$ (V)			
	1	2	3	Rerata	1	2	3	Rerata
25	7,13	8,74	7,08	7,65	0,098	0,088	0,100	0,095
50	12,07	11,09	12,10	11,75	0,090	0,102	0,102	0,098
80	13,34	13,50	13,86	13,57	0,094	0,088	0,088	0,090
100	14,31	14,19	14,13	14,21	0,068	0,068	0,068	0,068
200	21,09	20,90	20,53	20,84	0,059	0,060	0,052	0,057
250	23,74	22,41	22,05	22,73	0,042	0,048	0,040	0,043

## Lampiran 7. Data Perhitungan Validasi Metode

### 7.1 Pengukuran Perhitungan Linieritas Dengan Uji t

Nilai  $t_{hitung}$  :

$$y = 0,8009x + 0,0591 \text{ dengan nilai } R^2 = 0,9899$$

$$r = \sqrt{R^2} = \sqrt{0,9899} = 0,9949$$

$$t_{hitung} = \frac{|r|\sqrt{(n-2)}}{\sqrt{1-r^2}} = \frac{|0,9949|\sqrt{(10-2)}}{\sqrt{1-0,9949^2}} = 27,898$$

Nilai  $t_{tabel}$  :

$$t_{tabel} = t(10-2, \text{alfa})$$

$$t_{tabel} = t(8; 0,05)$$

$$t_{tabel} = 2,306$$

$H_a$  = ada korelasi antara konsentrasi hidrokuinon dengan arus puncak

$H_o$  = Tidak ada korelasi antara konsentrasi hidrokuinon dengan arus puncak

Berdasarkan hasil perhitungan diperoleh nilai  $t_{hitung} > t_{tabel}$  maka  $H_o$  ditolak dan  $H_a$  diterima sehingga terdapat hubungan linier antara konsentrasi standar hidrokuinon dengan arus puncak yang dihasilkan

### 7.2 Perhitungan Limit Deteksi

$$y = 0,8009x + 0,0591$$

Konsentrasi	Arus	y	$y_1 - y$	$(y_1 - y)^2$
1	0,8467	0,8600	-0,0133	0,0002
2	1,4500	1,6609	-0,2109	0,0445
3	2,1867	2,4618	-0,2751	0,0757
4	3,2967	3,2627	0,0340	0,0012
5	4,3200	4,0636	0,2564	0,0657
6	5,3133	4,8645	0,4488	0,2015
7	5,8167	5,6654	0,1513	0,0229
8	6,5167	6,4663	0,0504	0,0025
9	7,1733	7,2672	-0,0939	0,0088
10	7,7233	8,0681	-0,3448	0,1189
Jumlah				0,5418

$$S_{bl} = \sqrt{\frac{\sum(y_i - y)^2}{n - 2}} = \sqrt{\frac{0,5418}{10 - 2}} = 0,2602$$

$$\begin{aligned}
 Y_{\text{LOD}} &= Y_{\text{bl}} + 3S_{\text{bl}} \\
 &= 0,0591 + 3(0,2602) \\
 &= 0,8397
 \end{aligned}$$

$$\text{LOD} = \frac{0,8397 - 0,0591}{0,8009} = 0,97 \mu\text{M}$$

### 7.3 Perhitungan Penentuan Akurasi

$$y = 0,8009x + 0,0591$$

$$R = \frac{C_{\text{sp}}}{K_s} \times 100 \%$$

Contoh perhitungan

$$y = 0,8009x + 0,0591$$

$$0,8467 = 0,8009x + 0,0591$$

$$x = \frac{0,8467 - 0,0591}{0,8009} = 0,9834$$

$$R = \frac{C_{\text{sp}}}{K_s} \times 100 \% = \frac{0,9834}{1} \times 100 \% = 98,34 \%$$

### 7.4 Perhitungan Penentuan Presisi

Contoh perhitungan

Konsentrasi ( $\mu\text{M}$ )	Pengulangan	Arus ( $\mu\text{A}$ )	$x - \bar{x}$	$(x - \bar{x})^2$
	1	0,83	-0,0167	0,0003
	2	0,81	-0,0367	0,0013
	3	0,90	0,0533	0,0028
	Rata - rata	0,8467	Jumlah	0,0044

$$SD = \sqrt{\frac{\sum(x - \bar{x})^2}{(n - 1)}} = \sqrt{\frac{0,0044}{(3 - 1)}} = 0,0469$$

$$KV = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{0,0469}{0,8467} \times 100\% = 5,5391 \%$$

**Lampiran 8. Perhitungan Sampel**

$$y = 0,8009x + 0,0591$$

Konsentrasi HQ	Arus ( $\mu\text{A}$ )		
	1	2	3
0	0	0	0
1	0,91	0,92	0,70
2	1,20	1,60	1,31

$$R = \frac{C_{sp}}{K_s} \times 100 \%$$

Contoh perhitungan

$$y = 0,8009x + 0,0591$$

$$0,91 = 0,8009x + 0,0591$$

$$x = \frac{0,91 - 0,0591}{0,8009} = 1,06243$$

$$R = \frac{C_{sp}}{K_s} \times 100 \% = \frac{1,06243}{1} \times 100 \% = 106,243 \%$$

Konsentrasi HQ	Pengulangan	Konsentrasi yang diperoleh ( $\mu\text{A}$ )	Recovery (%)
0	-	-	-
1	0,91	1,06	106,24
	0,92	1,07	107,49
	0,70	0,80	80,02
2	1,20	1,42	71,23
	1,60	1,92	96,20
	1,31	1,56	78,09