

SKRIPSI

**SENSOR ELEKTROKIMIA ASPARTAM MENGGUNAKAN
ELEKTRODA *GLASSY CARBON* TERMODIFIKASI
BORON DOPED DIAMOND NANOPARTIKEL *POWDER* DAN
ZnO NANOPARTIKEL (ZnONP/BDDNP/GC)**



ILMANDA ZALZABHILA DANISTYA PUTRI

PROGRAM STUDI S1 KIMIA

DEPARTEMEN KIMIA

FAKULTAS SAINS DAN TEKNOLOGI

UNIVERSITAS AIRLANGGA

2022

**SENSOR ELEKTROKIMIA ASPARTAM MENGGUNAKAN
ELEKTRODA GLASSY CARBON TERMODIFIKASI
BORON DOPED DIAMOND NANOPARTIKEL POWDER DAN ZnO
NANOPARTIKEL (ZnONP/BDDNP/GC)**

SKRIPSI

Sebagai Salah Satu Syarat untuk

Memperoleh Gelar Sarjana Sains dan Teknologi

Bidang Kimia pada Fakultas Sains dan Teknologi

Universitas Airlangga

Oleh:

Ilmanda Zalzabhila Danistya Putri

NIM 081811533034

Disetujui Oleh

Pembimbing I



Dr. rer. nat. Ganden S. M.Sc.

NIP. 196812281993031001

Pembimbing II



Prastika K Jiwanti, S.Si., M.Sc.Eng., Ph.D.

NIP. 199104192019083201

LEMBAR PENGESAHAN NASKAH SKRIPSI

Judul : Sensor Elektrokimia Aspartam Menggunakan Elektroda
Glassy Carbon Termodifikasi *Boron Doped Diamond*
Nanopartikel *Powder* dan ZnO Nanopartikel
(ZnONP/BDDNP/GC).
Penyusun : Ilmanda Zalzabhila Danistya Putri
NIM : 081811533034
Pembimbing I : Dr. rer. nat. Ganden Supriyanto, M.Sc.
Pembimbing II : Prastika Krisma Jiwanti, S.Si., M.Sc.Eng., Ph.D.
Tanggal Seminar : 25 Juli 2022

Disetujui oleh:

Pembimbing I

Pembimbing II


Dr. rer. nat. Ganden S. M.Sc.
NIP. 196812281993031001


Prastika K Jiwanti, S.Si., M.Sc.Eng., Ph.D.
NIP. 199104192019083201

Mengetahui,
Ketua Departemen Kimia
Fakultas Sains dan Teknologi
Universitas Airlangga


Mochamad Zakki Fahmi, S.Si., M.Si., Ph.D.
NIP. 19830702200912100

PEDOMAN PENGGUNAAN SKRIPSI

Skripsi ini tidak dipublikasikan, tetapi tersedia di perpustakaan dalam lingkungan Universitas Airlangga, diperkenankan dipakai sebagai referensi kepustakaan, tetapi pengutipan harus seizin penyusun, dan harus menyebutkan sumbernya sesuai dengan kebiasaan ilmiah.

Dokumen skripsi ini merupakan hak milik Universitas Airlangga.

KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur kepada Allah SWT karena atas limpahan rahmat dan karunia-Nya, penulis dapat menyelesaikan penyusunan naskah skripsi yang berjudul "Sensor Elektrokimia Aspartam Menggunakan Elektroda *Glassy Carbon* Termodifikasi *Boron Doped Diamond* Nanopartikel *Powder* dan ZnO Nanopartikel (ZnONP/BDDNP/GC)". Naskah skripsi ini disusun sebagai persyaratan menyelesaikan Pendidikan Sarjana Sains dalam bidang Kimia di Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Airlangga. Penulis menyampaikan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu dan memberi bimbingan serta dukungan motivasi kepada penulis. Pada kesempatan ini penulis mengucapkan terimakasih kepada:

1. Bapak Dr. rer. nat. Ganden Supriyanto, M.Sc. selaku dosen pembimbing I yang telah memberikan bimbingan, dukungan, saran, serta nasihat dalam penyusunan naskah skripsi ini.
2. Ibu Prastika K Jiwanti, S. Si., M.Sc.Eng., Ph.D. selaku dosen pembimbing II yang telah memberikan bimbingan, dukungan, saran, serta nasihat dalam penyusunan naskah skripsi ini.
3. Ibu Harsasi Setyawati S.Si, M.Si selaku dosen wali yang selalu memberikan motivasi ,nasehat, dukungan serta saran yang membangun kepada penulis.
4. Bapak Mochamad Zakki Fahmi, S.Si, M.Si., Ph.D. selaku Ketua Departemen Kimia serta Koordinator Program Studi S-1 Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Airlangga yang telah banyak memberikan dukungan, motivasi dan informasi dalam penyelesaian naskah skripsi.
5. Kedua orang tua Bapak Imam Sundoro dan Ibu Ida Haryati beserta keluarga di rumah yang selalu memberikan dukungan, doa, dan nasehat untuk menyelesaikan naskah skripsi dan terus mendukung penulis.

6. Teman-teman penulis Saffanah, Icha, Siska, Erika, Nabila beserta teman angkatan 2018 lainnya yang selalu menemani member dukungan, inspirasi dan saran.

Penulis menyadari bahwa di dalam penulisan naskah skripsi ini masih jauh dari kesempurnaan. Oleh karena itu, saran dan kritik yang membangun sangat penulis harapkan demi kesempurnaan penulisan naskah skripsi. Penulis berharap semoga naskah skripsi ini dapat membantu dalam mengembangkan ilmu pengetahuan.

Surabaya, 12 Januari 2022

Ilmanda Zalzabhila Danistya Putri

Putri, Ilmanda Zalzabhila D, 2022, Sensor Elektrokimia Aspartam Menggunakan Elektroda *Glassy Carbon* Termodifikasi *Boron Doped Diamond* Nanopartikel *Powder* dan ZnO Nanopartikel (ZnONP/BDDNP/GC), skripsi ini di bawah bimbingan Dr. rer. nat. Ganden Supriyanto, M.Sc. dan Prastika Krisma Jiwanti, S.Si., M.Sc.Eng., Ph.D. Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Airlangga, Surabaya.

ABSTRAK

Penggunaan pemanis buatan yang berlebih dapat mengakibatkan dampak negatif bagi kesehatan. Deteksi aspartam sebagai salah satu jenis pemanis buatan dilakukan menggunakan elektroda *bare* GC, BDDNP/GC, dan ZnONP/BDDNP/GC yang difungsikan sebagai elektroda kerja, Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding dan platina sebagai elektroda pendukung. Metode square wave voltammetry (SWV) digunakan dalam pengukuran aspartam secara elektrokimia karena memiliki sensitivitas yang tinggi dibandingkan dengan metode lainnya. Aspartam bersifat elektroaktif sehingga dapat diamati perilakunya melalui metode SWV. Analisis aspartam menggunakan elektroda kerja *bare* GC, BDDNP/GC, dan ZnONP/BDDNP/GC diperoleh kondisi optimum pada pH 2 dan laju pindai 120 mV/s. Hasil validasi metode analisis aspartam menggunakan elektroda *bare* GC, BDDNP/GC, dan ZnONP/BDDNP/GC memiliki linearitas berturut-turut 0,9980, 0,9963, 0,9928 pada rentang konsentrasi 30-100 μM . Batas deteksi yang didapatkan pada elektroda *bare* GC, BDDNP/GC, dan ZnONP/BDDNP/GC berturut-turut 3,66, 1,86 dan 0,07 μM . Lalu batas kuantitasi yang didapatkan pada elektroda *bare* GC, BDDNP/GC, dan ZnONP/BDDNP/GC berturut-turut sebesar 7,07, 6,16, dan 0,25 μM . Selektivitas sensor diukur dengan melakukan pengukuran pada larutan sakarin, neotam dan D-glukosa. Penerapan deteksi aspartam dilakukan pada sampel sebenarnya dalam minuman ringan *pop ice*, adem sari dan *coca cola zero sugar*. Hasil pengukuran didapatkan % *recovery* untuk elektroda *bare* GC dalam rentang 80 % - 90 %, untuk elektroda BDDNP/GC dalam rentang 85% - 95% dan untuk elektroda ZnONP/BDDNP/GC dalam rentang 90 % - 110 %. Pada metode ini penggunaan elektroda ZnONP/BDDNP/GC sebagai elektroda yang dimodifikasi dapat menjadi alternatif yang efisien dengan tingkat sensitivitas yang tinggi untuk penentuan pemanis buatan.

Kata kunci: Aspartam, boron doped diamond nanopartikel, ZnO nanopartikel, *square wave voltammetry*, *human heath*.

Putri, Ilmanda Zalzabhila D, 2022, Aspartame Electrochemical Sensor Using Glassy Carbon Electrodes Modified Boron Doped Diamond Nanoparticles Powder and ZnO Nanoparticles (ZnONP/BDDNP/GC), this script is under guidance of Dr. rer. nat. Ganden Supriyanto, M.Sc. and Prastika Krisma Jiwanti, S.Si., M.Sc.Eng., Ph.D. Departement of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Airlangga University, Surabaya.

ABSTRACT

Excessive use of artificial sweeteners can have a negative impact on health. Detection of aspartame as a type of artificial sweetener was carried out using *bare GC*, BDDNP/GC, and ZnONP/BDDNP/GC electrodes as working electrodes, Ag/AgCl as reference electrode and platinum as counter electrode. *Square wave voltammetry* (SWV) method was used in the electrochemical measurement of aspartame because it has a high sensitivity compared to other methods. Aspartame is electroactive thus its behavior can be observed through SWV method. The optimum conditions were obtained in aspartame analysis using *bare GC*, BDDNP/GC, and ZnONP/BDDNP/GC at pH 2 and scan rate of 120 mV/s. The results of the validation aspartame analysis method using *bare GC*, BDDNP/GC, and ZnONP/BDDNP/GC electrodes had linearities of 0,9980, 0,9963, and 0,9928, respectively, in the concentration range of 30-100 μM . Detection limits for *bare GC*, BDDNP/GC, and ZnONP/BDDNP/GC electrodes were 3,66, 1,86, 0,07 μM , respectively. Then the limit of quantitation for *bare GC*, BDDNP/GC, and ZnONP/BDDNP/GC electrodes were 7,07, 6,16, 0,25 μM . The selectivity of the sensor was measured by measuring the saccharin, neotam and D-glucose solutions. Aspartame detection was applied to actual samples in *pop ice*, *adem sari* and *coca cola zero sugar*. The measurement results in *bare GC* were obtained a percentage recovery range of 85% - 90 %, for BDDNP/GC electrode were obtained a percentage recovery range of 85 % - 95 % and for ZnONP/BDDNP/GC electrodes were obtained a percentage recovery range of 90% - 110%. In this method the use of ZnONP/BDDNP/GC electrodes as modified electrodes can be an efficient alternative with a high level of sensitivity for the determination of artificial sweeteners.

Keywords: Aspartame, boron doped diamond nanoparticles, ZnO nanoparticles, square wave voltammetry, human health.

SURAT PERNYATAAN ORISINALITAS

Yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Ilmanda Zalzabhila Danistya P

NIM : 081811533034

Program Studi : Kimia

Fakultas : Sains dan Teknologi

Jenjang : Sarjana (S1)

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

Sensor elektrokimia aspartam menggunakan elektroda *glassy carbon* termodifikasi *Boron doped diamond* nanopartikel *powder* dan ZnO nanopartikel (ZnONP/BDDNP/GC)

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

Demikian surat pernyataan ini saya buat dengan sebenar – benarnya.

Surabaya, Juli 2022

Ilmanda Zalzabhila D.P

NIM. 081811533034

DAFTAR ISI

LEMBAR JUDUL.....	i
LEMBAR PERSETUJUAN.....	ii
LEMBAR PENGESAHAN NASKAH SKRIPSI.....	iii
PEDOMAN PENGGUNAAN SKRIPSI.....	iv
KATA PENGANTAR	v
ABSTRAK.....	vii
ABSTRACT.....	viii
SURAT PERNYATAAN ORISINALITAS	ix
DAFTAR ISI.....	x
DAFTAR TABEL.....	xiii
DAFTAR GAMBAR.....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xvi
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	5
1.3 Tujuan Penelitian	5
1.4 Manfaat Penelitian	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1 Pemanis Buatan.....	7
2.2 Aspartam.....	8
2.3 ZnO Nanopartikel	9
2.4 Sensor.....	10
2.5 Elektrokimia.....	11
2.5.1 Sel elektrokimia	12
2.5.2 Elektroda.....	13
2.5.3 Elektroda kerja.....	14
2.5.2.1. Elektroda pembanding.....	14
2.5.2.2. Elektroda <i>glassy carbon</i>	15
2.5.2.1. Elektroda <i>boron doped diamond nanopartikel powder</i>	15
2.6 Voltammetri	17
2.6.1 <i>Cyclic voltammetry</i>	18
2.6.2 <i>Square wave voltammetry</i>	19

2.7	Validasi Metode	20
2.7.1	Linearitas	21
2.7.2	<i>Limit of detection</i> (LOD) dan <i>limit of quantitation</i> (LOQ).....	21
2.7.3	Akurasi.....	21
2.7.4	Selektivitas.....	22
2.7.5	Presisi.....	22
BAB III METODE PENELITIAN.....		24
3.1	Tempat dan Waktu Penelitian.....	24
3.2	Bahan dan Alat Penelitian.....	24
3.2.1	Bahan penelitian	24
3.2.2	Alat penelitian	24
3.3	Prosedur Penelitian	25
3.3.1	Diagram alir penelitian	25
3.3.2	Pembuatan larutan aspartam	26
3.3.3	Pembuatan larutan buffer fosfat.....	26
3.3.4	Pembuatan larutan pengganggu	28
3.3.4.1	Pembuatan larutan D-glukosa 1 mM.....	28
3.3.4.2	Pembuatan larutan sakarin 1 mM.....	28
3.3.4.3	Pembuatan larutan neotam 1 mM.....	29
3.3.5	<i>Pre-treatment</i> elektroda <i>glassy carbon</i>	29
3.3.5.1	Pembersihan elektroda <i>glassy carbon</i> dengan ultrasonikasi	29
3.3.5.2	<i>Pre-treatment</i> elektroda <i>glassy carbon</i> dengan <i>cyclic voltammetry</i>	29
3.3.6	Karakterisasi elektroda <i>bare</i> GC, BDDNP/GC dan ZnONP/BDDNP/Gc.....	29
3.3.7	Modifikasi elektroda	30
3.3.7.1	Modifikasi elektroda BDDNP/GC	30
3.3.7.2	Modifikasi elektroda ZnONP/BDDNP/GC.....	30
3.3.8	Penentuan parameter elektrokimia.....	30
3.3.8.1	Pengukuran <i>signal per background</i>	30
3.3.8.2	Penentuan <i>scan rate</i>	31
3.3.8.3	Penentuan pH optimum aspartam.....	31
3.3.9	Penentuan parameter validasi	31
3.3.9.1	Penentuan kelinieritasan konsentrasi, batas deteksi dan batas kuantitasi aspartam.....	31

3.3.9.2	Penentuan selektivitas sampel	32
3.3.9.3	Penentuan presisi	32
3.3.9.4	Penentuan aspartam pada sampel sebenarnya	32
BAB IV PEMBAHASAN		34
4.1	<i>Pre-treatment</i> Elektroda <i>Glassy Carbon</i>	34
4.2	Modifikasi Elektroda BDDNP/GC dan ZnONP/BDDNP/GC	34
4.3	Karakterisasi Elektroda	35
4.3.1	Karakterisasi elektroda <i>bare GC</i>	35
4.3.2	Karakterisasi elektroda BDDNP/GC	36
4.3.3	Karakterisasi elektroda ZnONP/BDDNP/GC	38
4.4	Penentuan parameter elektrokimia	40
4.4.1	Penentuan <i>signal per background</i>	40
4.4.2	Penentuan <i>scan rate</i>	42
4.4.3	Penentuan pH optimum	43
4.5	Penentuan parameter validasi	46
4.5.1	Penentuan linearitas	46
4.5.2	Penentuan batas deteksi metode dan batas kuantitasi	48
4.5.3	Penentuan presisi	50
4.5.4	Penentuan selektifitas	52
4.5.4.1	Penambahan sakarin	52
4.5.4.2	Penambahan neotam	53
4.5.4.3	Penambahan D-glukosa	54
4.5.5	Penentuan aspartam pada sampel sebenarnya	56
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN		59
5.1	Kesimpulan	59
5.2	Saran	59
DAFTAR PUSTAKA		61
LAMPIRAN		65

DAFTAR TABEL

Nomor	Judul Tabel	Halaman
Tabel 2.1	Pemanis Buatan dan ADI (BPOM,2019).	9
Tabel 3.1	Komposisi volume larutan H_3PO_4 dan NaH_2PO_4 pada pembuatan larutan elektrolit buffer fosfat dengan variasi pH 2 dan 4.	27
Tabel 3.2	Komposisi massa Na_2HPO_4 dan NaH_2PO_4 pada pembuatan larutan elektrolit buffer fosfat dengan variasi pH 4,5 hingga 7.	27
Tabel 4.1	Hasil EDX pada elektroda <i>glassy carbon</i>	35
Tabel 4.2	Hasil EDX pada elektroda BDDNP/GC	36
Tabel 4.3	Hasil EDX pada elektroda ZnONP/BDDNP/GC	37
Tabel 4.4	<i>Signal per background</i> masing-masing elektroda	39
Tabel 4.5	Perbandingan batas deteksi pengukuran aspartam pada berbagai jenis elektroda.	48
Tabel 4.6	Perbedaan arus dan potensial aspartam dengan kehadiran larutan pengganggu	55
Tabel 4.7	Analisis aspartam pada minuman ringan	56

.

DAFTAR GAMBAR

Nomor	Judul Gambar	Halaman
Gambar 2.1	Sintesis Aspartam (Anushkkaran, 2019).	8
Gambar 2.2	Diagram sistem sensor (Kuswandi, 2008).	11
Gambar 2.3	Sel volta (a) dan Sel elektrolisis (b) (Harahap, 2016).	13
Gambar 2.4	Sistem elektrokimia tiga elektroda (Nnamchi & Obayi, 2018).	14
Gambar 2.5	Skema persiapan BDDNP (Kondo, 2019).	16
Gambar 2.6	SEM dari (a) Diamond Powder (DP) dan (b) BDDNP (c) dan (d) adalah bayangan yang diperbesar dari (a) dan (b) masing-masing (Kondo, 2019).	17
Gambar 2.7	Skema sel voltammetry: WE- Elektroda kerja, RE- Elektroda pembanding, CE-Elektroda pembantu (Simões & Xavier, 2017).	18
Gambar 2.8	Diagram skema voltammogram siklik yang khas, di mana (Epa) adalah potensial puncak anodik, (Epc) adalah potensial puncak katodik, (Ipa) adalah arus puncak anodik, dan (Ipc) adalah arus puncak katodik. (SAAD, 2014)	19
Gambar 2.9	Penerapan potensial dalam square wave voltammetry (SWV) (Simões & Xavier, 2017).	20
Gambar 4.1	Skema drop casting tinta nanopartikel pada elektroda	34
Gambar 4.2	(a) Karakterisasi bare GC menggunakan SEM pada perbesaran 5000x, (b) Mapping tiap unsur elektroda bare glassy carbon	35
Gambar 4.3	(a) Karakterisasi BDDNP/GC menggunakan SEM pada perbesaran 25.000x, (b) Mapping tiap unsur elektroda ZnONP/BDDNP/GC	36
Gambar 4.4	(a) Karakterisasi ZnONP/BDDNP/GC menggunakan SEM pada perbesaran 25.000x, (b) Mapping tiap unsur elektroda ZnONP/BDDNP/GC	38
Gambar 4.5	Kurva voltammogram pada penentuan signal per background pengukuran aspartam menggunakan (a) elektroda BDDNP/GC (b) elektroda ZnONP/BDDNP/GC (c) elektroda glassy carbon.	40

Gambar 4.6	Kurva voltammogram dan kurva hubungan arus vs akar scan rate pada uji variasi scan rate pengukuran aspartam menggunakan (a) elektroda glassy carbon (b) elektroda BDDNP/GC (c) elektroda ZnONP/BDDNP/GC	42
Gambar 4.7	Perubahan potensial puncak dan respons arus sehubungan dengan perubahan pH 0,1 M buffer fosfat pada pengukuran aspartam menggunakan (a) Bare GC, (b) BDDNP/GC, dan (c) ZnONP/BDDNP/GC	44
Gambar 4.8	Kurva voltammogram dan grafik regresi linier pada uji variasi konsentrasi pengukuran aspartam menggunakan (a) elektroda bare GC (b) elektroda BDDNP/GC (c) ZnONP/BDDNP/GC	46
Gambar 4.9	Kurva voltammogram dan grafik regresi linier pada penentuan presisi pada pengukuran aspartame menggunakan (a) elektroda bare GC, (b) elektroda BDDNP/GC, (c) elektroda ZnONP/BDDNP/GC	50
Gambar 4.10	Kurva voltammogram pada uji selektivitas dengan penambahan larutan sakarin pada pengukuran aspartam menggunakan (a) bare GC (b) BDDNP/GC (c) ZnONP/BDDNP/GC	52
Gambar 4.11	Kurva voltammogram pada uji selektivitas dengan penambahan larutan neotam pada pengukuran aspartam menggunakan (a) bare GC (b) BDDNP/GC (c) ZnONP/BDDNP/GC	53
Gambar 4.12	Kurva voltammogram pada uji selektivitas dengan penambahan larutan D-glukosa pada pengukuran aspartam menggunakan (a) bare GC (b) BDDNP/GC (c) ZnONP/BDDNP/GC	54

DAFTAR LAMPIRAN

Nomor	Lampiran	Halaman
1	Perhitungan dan pembuatan larutan sampel	64
2	Perhitungan larutan buffer	65
3	Perhitungan dan pembuatan larutan pengganggu	69
4	Penentuan <i>signal per background</i> pengukuran aspartam dengan menggunakan elektroda <i>bare</i> GC, BDDNP/GC dan ZnONP/BDDNP/GC	71
5	Penentuan batas deteksi pengukuran aspartam dengan menggunakan elektroda <i>bare</i> GC, BDDNP/GC dan ZnONP/BDDNP/GC	72
6	Penentuan %RSD pengukuran aspartam dengan menggunakan elektroda <i>bare</i> GC, BDDNP/GC dan ZnONP/BDDNP/GC	76
7	Penentuan % <i>recovery</i> pengukuran aspartam dengan menggunakan elektroda <i>bare</i> GC, BDDNP/GC dan ZnONP/BDDNP/GC	78

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Kebutuhan pemanis dari tahun ke tahun semakin meningkat pesat. Industri minuman dan pangan lebih menyukai menggunakan pemanis buatan dibandingkan pemanis alami. Selain harganya lebih murah, tingkat kemanisan pemanis buatan jauh lebih tinggi yaitu berkisar antara 30 sampai ribuan kali dibandingkan pemanis alami (Handayani & Agustina, 2015). Pada minuman ringan terdapat beberapa jenis pemanis buatan yang sering digunakan diantaranya sakarin, aspartam dan siklamat (Novitasari *et al.*, 2019). Pemanis tersebut digunakan pada beberapa produk minuman dengan batas maksimum penggunaan tertentu yang tidak sama tergantung jenis minumannya. Kenyataannya saat ini banyak ditemukan makanan ataupun minuman menggunakan pemanis buatan dengan dosis melebihi batas yang diizinkan (Wariyah *et al.*, 2013).

Penggunaan pemanis buatan melebihi ambang batas yang sudah ditentukan oleh pemerintah tidak diperbolehkan untuk masyarakat umum akan tetapi lebih dikhususkan untuk masyarakat tertentu seperti penderita diabetes yang tujuannya untuk mengontrol kadar gula berlebih atau untuk penderita kegemukan. Penggunaan pemanis buatan harus dalam batas tertentu dan diawasi oleh dokter atau ahli kesehatan. Badan Pengawas Obat dan Makanan Republik Indonesia (BPOM RI) juga menyebutkan bahwa pemanis yang dibolehkan untuk ditambahkan ke dalam minuman jajanan es adalah gula alami, sedangkan pemanis buatan tidak diperbolehkan. Penggunaan pemanis buatan perlu diwaspadai karena dalam jumlah berlebihan akan menimbulkan efek samping yang merugikan kesehatan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa beberapa jenis pemanis buatan berpotensi menyebabkan tumor dan bersifat karsinogenik (Histopatologi *et al.*, 2012).

Aspartam N-(L- α -aspartil-L-fenilalanin metil ester) merupakan salah satu jenis pemanis buatan yang digunakan oleh penderita diabetes melitus dan obesitas.

Aspartam dimetabolisme di dalam tubuh menjadi asam aspartat, fenilalanin dan metanol yang akan terakumulasi dalam darah (Saeed, 2020). Aspartam banyak digunakan sebagai campuran dalam produk makanan dan minuman untuk meningkatkan rasa manis. Aspartam digunakan dalam sekitar 6000 produk makanan dan minuman di dunia (Wiratmoko & Nurmalasari, 2014). Secara organoleptik mirip dengan sukrosa namun tingkat kemanisannya kira-kira 200 kali lebih manis dari sukrosa. Aspartam adalah pemanis buatan yang paling banyak digunakan dalam makanan dan minuman seperti soda diet, minuman serbuk, sirup maple, selai, sereal dan lain lain. Berbeda dengan sukrosa, lebih sedikit aspartam yang dibutuhkan untuk mencapai kemanisan produk yang diinginkan (Balgobind *et al.*, 2016b). *Food and Drug Administration* (FDA) menetapkan batas aman penggunaan aspartam per hari adalah 50 mg/kg berat badan. Sementara *European Commission's Scientific Committee on Food* (SCF) menetapkan *Acceptable Daily Intake* (ADI) untuk penggunaan aspartam adalah sebanyak 40 mg/kg berat badan. Peraturan Badan Pengawas Obat dan Makanan (BPOM) nomor 11 tahun 2019 tentang bahan tambahan pangan menetapkan untuk *Acceptable Daily Intake* (ADI) penggunaan aspartam adalah sebanyak 40 mg/kg berat badan (BPOM, 2019).

Di Indonesia penggunaan aspartam masih diizinkan, tetapi sebenarnya hasil dari metabolisme aspartam yaitu metanol yang dihasilkan dari aspartam berlebih dapat beracun bagi manusia. Penggunaan aspartam yang berlebihan dapat memberikan efek negatif bagi tubuh jika dikonsumsi melebihi batas yang ditentukan. Secara akut, penggunaan berlebihan aspartam dapat menyebabkan sakit kepala, mulut kering, pusing, perubahan suasana hati, mual, muntah, kejang, dan trombositopenia. Sedangkan secara kronis dapat menyebabkan limfoma (Whitehouse *et al.*, 2008). Karena aspartam menjadi pemanis buatan yang paling banyak digunakan, ada kebutuhan untuk mengembangkan metodologi analitik yang handal dan dapat direproduksi untuk pendeteksiannya.

Berbagai metode telah digunakan untuk mendeteksi kadar aspartam, beberapa diantaranya yaitu metode *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) (Dali *et al.*, 2013), dalam penelitiannya Dali *et.al.*, melakukan pengujian untuk kadar aspartam pada minuman jajanan anak sekolah yang beredar di

Makassar. Hasilnya metode ini hanya membutuhkan volume yang kecil 20 (μL) untuk mendeteksi kandungan aspartam pada minuman. Metode ini menghasilkan analisis yang cepat, daya pisah baik, peka dan penyiapan sampel yang mudah. Namun keterbatasan menggunakan metode HPLC ini adalah instrumentasinya yang mahal dan membutuhkan tenaga ahli yang terampil dalam mengoperasikan alat. Chen *et al.*, pada tahun 2020 menggunakan rongga plasma *polydimethylsiloxane* cair (PDMS) sebagai substrat *Surface-enhanced Raman Spectroscopy* (SERS) untuk deteksi aspartam yang ditambahkan dalam air murni. PDMS digunakan untuk mengintegrasikan nanopartikel plasma ke dalam perangkat optik. Metode yang diusulkan ini memiliki beberapa kelebihan yaitu sederhana dan cepat. Namun kelemahan pada metode ini adalah aplikasi dari SERS yang relatif mahal biayanya.

Dari beberapa metode yang ada sebagian besar metode memerlukan prosedur yang lebih rumit, waktu analisis yang lebih lama, dan instrumentasinya yang lebih mahal jika dibandingkan dengan metode elektroanalitik. Metode elektroanalitik memiliki banyak keunggulan beberapa diantaranya adalah sensitivitasnya yang tinggi, biaya rendah, kecepatan analisis cepat, efektif, efisien, instrumentasi yang sederhana, dan respon kebal terhadap sampel berwarna atau keruh (Forster *et al.*, 2018). Dalam penelitian ini digunakan metode elektroanalitik voltammetri untuk mendeteksi aspartam pada minuman ringan.

Pengembangan analisis aspartam telah dilakukan dengan berbagai variasi metode kerja. Balgobind *et al.*, (2016) telah mengembangkan metode voltammetri dengan memodifikasi *glassy carbon electrode* (GCE) dengan nanopartikel seng oksida (ZnONP) yang tersebar di atas *Multiwalled carbon nanotube* (MWCNT) untuk sensor sensitif elektrokimia. ZnONP ini banyak digunakan dalam pembuatan sensor elektrokimia karena memfasilitasi proses transfer elektron pada antarmuka larutan-elektroda. ZnONP memiliki sifat yang unik seperti ukurannya yang kecil, luas permukaannya besar, meningkatkan selektivitas, sensitivitas, dan stabilitas kimia yang membuat ZnONP digunakan secara luas untuk konstruksi sensor elektrokimia dengan kinerja analitis yang ditingkatkan. Hasilnya pengukuran *differential pulse voltammetry* (DPV) untuk deteksi aspartam

dilakukan dengan kurva kalibrasi linier $R^2 = 0,993$. LOD dan LOQ ditemukan masing-masing sebesar $3,68 \mu\text{M}$ dan $12,25 \mu\text{M}$. Penelitian dari Balgobind *et al.*, (2016) menunjukkan bahwa sensor elektrokimia lebih dari mampu untuk mendeteksi aspartam pada tingkat konsentrasi μM dengan respon yang cepat, pengoperasiannya yang mudah serta memiliki sensitivitas yang tinggi.

Ammar *et al.*, (2015) melakukan penelitian tentang penggunaan elektroda BDD polikristalin dengan pengukuran *square wave voltammetry* untuk menentukan metronidazol. Elektroda BDD menarik perhatian sebagai bahan elektroda karena memiliki stabilitas kimia/elektrokimia yang sangat baik. Elektroda BDD tahan korosi, bahkan dalam pengolahan air elektrolitik pada potensi yang sangat positif, elektroda BDD menunjukkan masa pakai yang lama dengan kinerja tinggi yang stabil (Kondo *et al.*, 2018). Elektroda BDD telah banyak digunakan untuk aplikasi elektroanalisis, elektrokatalis, dan elektrosintesis (Jiwanti *et al.*, 2018). Hasil dari penelitian Ammar *et al.*, (2015) melaporkan di bawah kondisi optimal, batas deteksi yang cukup rendah $0,065 \text{ mol L}^{-1}$ diperoleh. Sehingga menunjukkan hasil yang menjanjikan untuk penggunaan elektroda BDD di masa depan dalam aplikasi elektroanalitik. Penelitian Ammar *et al.*, (2015) menggunakan elektroda BDD, karbon kaca dan perak. Hasil perbandingan menggunakan ketiga elektroda tersebut menunjukkan bahwa elektroda BDD menunjukkan sensitivitas yang lebih tinggi dan respon analitis reproduktifitas yang bagus dibandingkan dengan elektroda lainnya.

Jika dilihat dalam beberapa tahun terakhir modifikasi elektroda sangat banyak dilakukan salah satunya adalah menggunakan nanopartikel sebagai elektrokatalis yang tahan korosi seperti yang sudah dilaporkan oleh Balgobind *et al.*, (2016). Namun sejauh ini tidak ada yang melaporkan tentang penggunaan BDDNP (*Boron Doped Diamond Nano Partikel Powder*) untuk sensor pemanis buatan. BDDNP memiliki kelebihan diantaranya adalah penggunaan BDDNP menghasilkan luas permukaan yang lebih luas sehingga lebih banyak sampel yang dapat terdeteksi, BDDNP juga menunjukkan stabilitas mikrostruktur yang sangat baik dan tahan korosi selama polarisasi anodik (Kondo, 2019). Dengan demikian perlu dilakukan penelitian tentang modifikasi elektroda menggunakan

nanopartikel BDDNP/ZnONP yang akan ditambahkan di permukaan elektroda *Glassy carbon* sebagai elektroda pendukung untuk mendeteksi pemanis buatan aspartam. Penelitian ini menggunakan metode analisis voltammetri dengan teknik pengukuran *Square wave voltammetry* (SWV). Kelebihan dari teknik *square wave voltammetry* yaitu memiliki sensitivitas yang tinggi dan laju yang cepat. Penelitian dilakukan menggunakan sampel minuman ringan. Parameter pengukuran yang dilakukan meliputi *signal per background*, *scan rate* dan pH. Parameter validasi metode yang diuji meliputi pengukuran linearitas, selektifitas, batas deteksi, %*recovery*, dan presisi.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang permasalahan yang telah diuraikan di atas, maka dapat dirumuskan permasalahan sebagai berikut:

1. Berapa pH optimum, *scan rate* optimum dan *signal per background* pada elektroda ZnONP/BDDNP/GC, BDDNP/GC, dan *bare GC* dalam analisis menggunakan metode *square wave voltammetry* (SWV)?
2. Bagaimana validasi metode analisis menggunakan elektroda ZnONP/BDDNP/GC, BDDNP/GC dan *bare GC* secara *square wave voltammetry* (SWV) yang meliputi linearitas, presisi, batas deteksi, batas kuantitasi, % *recovery* dan selektifitas?

1.3 Tujuan Penelitian

1. Mengetahui pH optimum, dan *scan rate* optimum yang digunakan agar respon aspartam dapat dideteksi dengan baik serta mengetahui nilai *signal per background* pada elektroda ZnONP/BDDNP/GC, BDDNP/GC dan *bare GC* dalam analisis menggunakan metode *square wave voltammetry* (SWV).
2. Menentukan validasi metode analisis aspartam menggunakan elektroda ZnONP/BDDNP/GC, BDDNP/GC dan *bare GC* secara *square wave voltammetry* (SWV) yang meliputi linearitas, presisi, batas deteksi, batas kuantitasi, % *recovery* dan selektifitas.

1.4 Manfaat Penelitian

Hasil dari penelitian diharapkan dapat memberikan data perilaku elektrokimia aspartam dan parameter validasi yang dapat digunakan sebagai dasar untuk pembuatan sensor pemanis buatan aspartam secara *square wave voltammetry* menggunakan elektroda *bare* GC, BDDNP/GC dan ZnONP/BDDNP/GC.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Pemanis Buatan

Pemanis buatan (*artificial sweeteners*) merupakan senyawa yang secara substansial memiliki tingkat kemanisan lebih tinggi, yaitu berkisar antara 30 sampai dengan ribuan kali lebih manis dibandingkan sukrosa. Karena tingkat kemanisannya yang tinggi, penggunaan pemanis buatan dalam produk pangan hanya dibutuhkan dalam jumlah kecil sehingga dapat dikatakan rendah kalori atau tidak mengandung kalori. Selain itu penggunaan pemanis buatan untuk memproduksi makanan jauh lebih murah dibandingkan dengan penggunaan sukrosa (Nurlailah *et al.*, 2017). Pemanis buatan adalah bahan tambahan yang dapat menambah rasa manis pada makanan, tetapi tidak memiliki nilai gizi. Pemanis buatan dibuat dengan menggunakan bahan kimia di laboratorium atau industri dengan tujuan memenuhi produksi gula yang belum cukup dipenuhi oleh gula alami khususnya gula tebu. Contoh pemanis buatan adalah sakarin, siklamat, aspartam, dalsim, sorbitol sintetis, nitropropoksi-anilin.

Pemanis buatan memiliki beberapa persyaratan ideal. Senyawa ini harus memberikan rasa manis tanpa *aftertaste* yang tidak menyenangkan, harus memiliki sedikit atau tanpa kalori, harus ekonomis untuk diproduksi, tidak boleh terdegradasi oleh panas saat dimasak dan tidak boleh bersifat karsinogenik atau mutagenik (Anushkkaran, 2019). Pemanis buatan banyak digunakan dalam makanan yang dipanggang, minuman berkarbonasi, campuran minuman bubuk, selai, jeli dan produk susu. Menurut peraturan kepala badan pengawas obat dan makanan (BPOM) RI Nomor 4 Tahun 2014 tentang batas maksimum penggunaan bahan tambahan, pemanis buatan yang diperbolehkan adalah sakarin, siklamat, aspartam, acesulfam-K, neotam, dan sukralosa dengan jumlah yang dibatasi dengan *Acceptable Daily Intake* (ADI) tertentu. Berikut ini nama pemanis buatan dan *Acceptable Daily Intake* pemanis buatan pada Tabel 2.1

Tabel 2.1 Pemanis Buatan dan ADI (BPOM,2019).

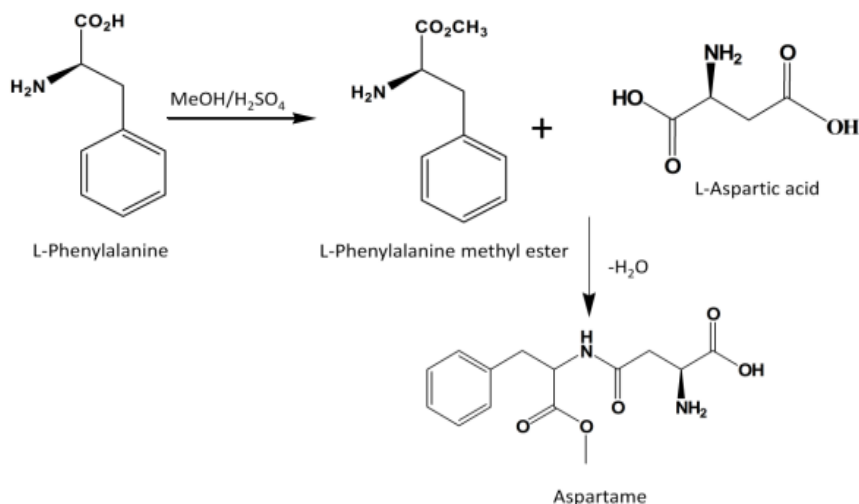
Nama Pemanis Buatan	<i>Acceptable Daily Intake (ADI)</i>
Sakarin	0 - 5 mg/kgBB
Siklamat	0 - 11 mg/kgBB
Aspartam	0 - 40 mg/kgBB
Acesulfam-K	0 - 15 mg/kgBB
Neotam	0 - 2 mg/kgBB
Sukralosa	0 - 15 mg/kgBB

Penggunaan pemanis buatan harus tetap memperhatikan ambang batas dan nilai ADI yang telah ditetapkan. Konsumsi jangka panjang dalam jumlah kecil di atas batas tersebut dapat menyebabkan masalah kesehatan bagi tubuh. Penelitian tentang efek negatif dari pemanis buatan terhadap kesehatan pada tubuh telah banyak dilakukan dan dilaporkan. Salah satunya adalah efek dari pemanis buatan aspartam yang dilaporkan oleh Sulastri *et al.*, (2015) yang menyatakan hasil dari metabolisme aspartam dapat menyebabkan berbagai efek buruk apabila dikonsumsi secara berlebihan diantaranya adalah menyebabkan kejang, cacat neurologis dan kerusakan pada sel-sel neuron (Whitehouse *et al.*, 2008).

2.2 Aspartam

Aspartam N-(L- α -aspartil-L-fenilalanin metil ester) merupakan salah satu jenis pemanis buatan yang digunakan oleh penderita diabetes melitus dan obesitas (Wiratmoko & Nurmalasari, 2014). Aspartam ditemukan pada tahun 1965 oleh James M. Schlatter ahli kimia dari Amerika, pada saat sedang mempelajari pengobatan baru untuk penyakit lambung. Zat perantara untuk pembuatan obat penyakit lambung yaitu aspartil-fenilalanin metil ester secara tidak sengaja menempel pada tangannya, kemudian James menemukan rasa manis pada senyawa tersebut (Anushkaran, 2019). Aspartam berbentuk bubuk kristal putih yang tidak berbau, tetapi sangat manis. Secara organoleptik mirip dengan sukrosa namun tingkat kemanisannya kira-kira 200 kali lebih manis dari sukrosa. Aspartam adalah bahan tambahan pemanis buatan yang dihasilkan dari asam

amino asam aspartat dan asam amino essensial fenilalanin. Sintesis Aspartam dijelaskan pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Sintesis Aspartam (Anushkkaran, 2019).

Di dalam tubuh aspartam akan diubah menjadi sejumlah kecil metanol, asam aspartat dan fenilalanin. Aspartam akan dimetabolisme menjadi asam amino - asam amino penyusunnya dan memiliki energi 4 kkal/g. Berdasarkan ADI *Acceptable Daily Intake* atau batas penggunaan aspartam yang telah ditetapkan oleh BPOM RI pada tahun 2014 adalah 40 mg/kg berat badan. Apabila aspartam dikonsumsi jangka panjang oleh tubuh maka akan timbul efek negatif yang menyebabkan penyakit ringan maupun berat. Secara akut penggunaan aspartam secara berlebihan dapat menyebabkan sakit kepala, mulut kering, pusing, perubahan mood, mual, muntah, kejang, dan trombositopenia. Sedangkan secara kronis dapat menyebabkan limfoma (Whitehouse *et al.*, 2008).

2.3 ZnO Nanopartikel

Nanopartikel merupakan suatu partikel dengan ukuran nanometer, yaitu sekitar 1–200 nm (Abdelhamid & Badr, 2021). Beberapa material logam yang banyak disintesis menjadi nano partikel adalah AgNO₃, ZnO, dan TiO₂ (Amin & Ananda, 2020). ZnO adalah senyawa anorganik yang biasanya terlihat seperti bubuk putih namun tidak larut dalam air dan alkohol, tetapi larut dan terurai dalam sebagian besar asam. Ikatan kimia yang membentuk ZnO adalah batas

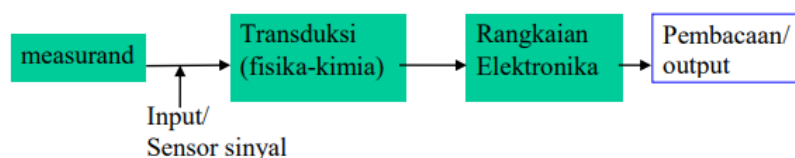
antara ikatan ionik dan kovalen, tetapi ikatan ion lebih dominan (Sutanto & Wibowo, 2015). ZnO digunakan sebagai katalis heterogen, yang memiliki aktivitas katalitik tinggi, non-toksik, dan juga murah. Sifat unik ZnONP seperti ukurannya yang kecil, peningkatan selektivitas untuk area permukaan yang besar, sensitivitas sifat semikonduktor, kompatibilitas biomolekuler, dan stabilitas kimia membuat ZnONP banyak digunakan untuk sensor elektrokimia dengan sifat analitik yang lebih baik. ZnONP banyak digunakan dalam pembuatan sensor elektrokimia karena memfasilitasi proses transfer elektron pada antarmuka larutan-elektroda (Balgobind *et al.*, 2016). ZnO tidak hanya untuk kepentingan tersebut karena keunikan sifat optik dan elektroniknya, tetapi juga mempunyai beberapa karakteristik termasuk : (i) *band gap* semikonduktor yang luas (3,37 eV pada suhu ruang), (ii) energi eksitasi yang luas pada 60 eV, dan (iii) baik untuk berbagai aplikasi, terutama dalam bentuk film tipis, *nanowires*, *nanorods*, atau nanopartikel, dalam sel surya, sensor gas, detektor foto, luminesensi oksida, fotovoltaiik, laser, perangkat optik, sensor, elektroda, farmasi, dan dalam produksi pigmen dan kosmetik (Shetti *et al.*, 2019).

2.4 Sensor

Sensor adalah perangkat dengan bahan penginderaan aktif dan transduser sinyal. Fungsi bahan penginderaan aktif dan transduser sinyal dalam sensor adalah untuk mentransmisikan sinyal tanpa perbesaran apapun dari senyawa selektif atau dari perubahan reaksi. Sensor menghasilkan salah satu sinyal sebagai sinyal output listrik, termal atau optik yang dapat diubah menjadi sinyal digital untuk menjadi suatu sinyal yang bisa diamati (Bagheri *et al.*, 2016). Sensor elektrokimia lebih baik dibandingkan dengan sensor optik, termal dan massa karena kesederhanaan eksperimental yang luar biasa, kemampuan deteksinya bagus, dan biaya rendah (Balgobind *et al.*, 2016).

Mekanisme sensor elektrokimia dapat dirancang berdasarkan karakteristik analit yang akan dideteksi. Sensor kimia berdasarkan reaksi transfer muatan umumnya terdapat pada sensor kimia yang menggunakan bahan anorganik (misalnya SnO₂, TiO₂, Ta₂O₅, IrO_x, In₂O₅, ZnO). Reaksi jenis ini biasanya

berbentuk reaksi akseptor-donor dari reaksi adsorpsi kimiawi (chemisorpsi) antara analit dengan permukaan sensor. Diagram sistem sensor ditunjukkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Diagram sistem sensor (Kuswandi, 2008).

Pada bagian ini reaksi kimia berlangsung sebagai sinyal sensor, yang kemudian ditransduksi menjadi energi lainnya dengan rangkaian elektronika (sistem instrumentasi) sehingga dapat dibaca dengan mudah sebagai output, baik secara analog maupun digital (Kuswandi, 2008).

2.5 Elektrokimia

Elektrokimia merupakan ilmu kimia yang mempelajari tentang perpindahan elektron pada sebuah media pengantar listrik (elektroda) (Harahap, 2016). Pada elektrokimia reaksinya melibatkan muatan listrik yang bergerak di antara elektroda dan elektrolit. Elektrolit berfungsi sebagai larutan yang menghantarkan arus listrik. Konsep elektrokimia didasarkan pada reaksi redoks (reduksi-oksidasi). Reaksi redoks adalah gabungan dari reaksi reduksi dan oksidasi yang terjadi secara bersamaan. Pada reaksi reduksi terjadi peristiwa penangkapan elektron sedangkan reaksi oksidasi merupakan peristiwa pelepasan elektron yang terjadi pada media pengantar pada sel elektrokimia. Reaksi elektrokimia melibatkan perpindahan elektron–elektron bebas dari suatu logam ke komponen di dalam larutan. Keseimbangan reaksi elektrokimia sangat penting dalam sel galvanik (sel yang menghasilkan arus) dan sel elektrolisis (sel yang menggunakan/membutuhkan arus). Ada perbedaan yang signifikan antara sel galvanik dan sel elektrolisis dalam bidang elektrokimia. Pada sel galvanik terjadi reaksi spontan, sedangkan sel elektrolisis terjadi reaksi tidak spontan. Reaksi spontan artinya reaksi elektrokimia tidak menggunakan energi atau listrik dari

luar, sedangkan reaksi tidak spontan artinya reaksi elektrokimia yang memerlukan energi atau listrik (Harahap, 2016).

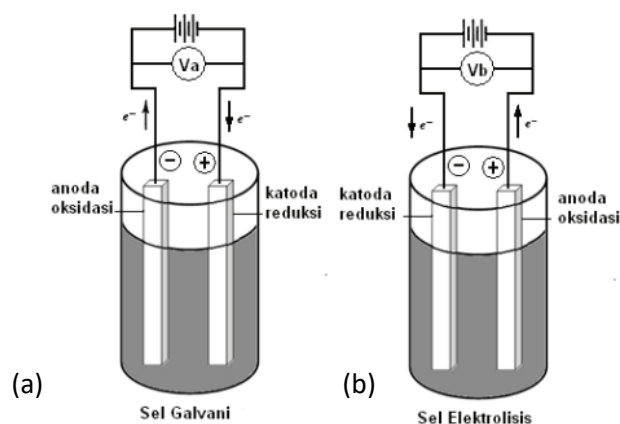
Elektrokimia dapat diaplikasikan dalam berbagai keperluan manusia, seperti keperluan sehari-hari dalam skala rumah tangga dan industri-industri besar seperti industri yang memproduksi bahan-bahan kimia baik organik maupun anorganik, farmasi, polimer, otomotif, perhiasan, pertambangan, pengolahan limbah dan bidang analisis. Beberapa contoh aplikasi elektrokimia dalam bidang analisis antara lain polarografi, voltametri, potensiometri, *Linear Sweep Voltammetry* (LSV), *Cyclic voltammetry* (CV), *Differential Pulse Voltammetry* (DPV), *Normal Pulse Voltammetry* (NPV), *Differential Normal Pulse Voltammetry* (DNPV), *Square wave voltammetry* (SWV), *Anodic stripping voltammetry* (ASV), *Cathodic stripping voltammetry* (CSV) dan *Voltametri stripping adsorptif* (AdSV) (Riyanto, 2012).

2.5.1 Sel elektrokimia

Peralatan yang digunakan untuk melakukan percobaan elektrokimia dikenal sebagai sel elektrokimia. Sel elektrokimia merupakan pemanfaatan arus listrik yang dihasilkan dari sebuah reaksi kimia ataupun arus listrik yang menyebabkan terjadinya suatu reaksi kimia. Sinyal dari sensor elektrokimia umumnya berasal dari respon listrik yang diberikan dari adanya analit. Sel elektrokimia konvensional umumnya terdiri dari tiga elektroda yaitu elektroda kerja, elektroda lawan (atau elektroda tambahan), dan elektroda referensi (Bagheri *et al.*, 2016).

Pada elektrokimia terdapat dua macam sel, yaitu sel volta/ sel galvanik dan sel elektrolisis. Walaupun masing-masing sel sama-sama akan mengalami proses kimia tetapi kedua sel tersebut memiliki perbedaan. Sel volta merupakan sel elektrokimia yang menghasilkan energi listrik dan berasal dari reaksi kimia spontan. Pada sel volta anoda adalah kutub negatif dan katoda kutub positif. Anoda dan katoda akan dicelupkan ke dalam larutan elektrolit yang terhubung oleh jembatan garam. Jembatan garam memiliki fungsi sebagai pemberi suasana netral (*grounding*) dari kedua larutan yang menghasilkan listrik. Sel elektrolisis

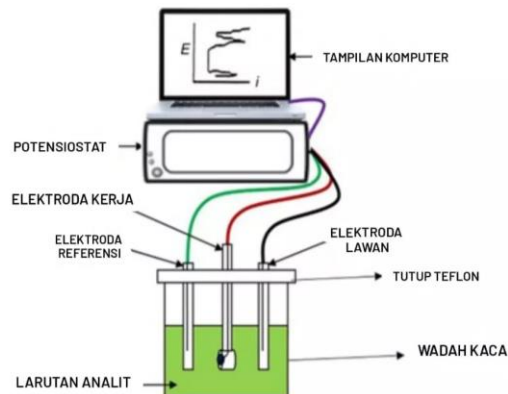
merupakan sel elektrokimia yang menggunakan sumber energi listrik untuk mengubah reaksi kimia yang terjadi. Pada sel elektrolisis katoda bermuatan negatif sedangkan anoda bermuatan positif (Harahap, 2016). Diagram sel volta dan sel elektrolisis ditunjukkan pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Sel Volta (a) dan Sel Elektrolisis (b) (Riyanto, 2014)

2.5.2 Elektroda

Elektroda terdiri dari anoda dan katoda. Elektroda berperan sebagai tempat berlangsungnya reaksi. Anoda adalah tempat terjadinya reaksi oksidasi berlangsung sedangkan katoda adalah tempat terjadinya reaksi reduksi berlangsung. Pada elektroda, terjadi proses transfer elektron dibagian permukaannya dengan larutan analit yang dipengaruhi oleh arus listrik. Pada sensor elektrokimia biasanya membutuhkan elektroda referensi, elektroda *counter*, dan elektroda kerja. Sebuah elektroda harus stabil secara kimia dan konduktif. Umumnya elektroda yang digunakan bersifat inert contohnya seperti elektroda platina, emas, karbon (seperti grafit atau karbon kaca) dan senyawa silikon yang umumnya digunakan sebagai elektrosda, tergantung pada analitnya (Bagheri *et al.*, 2016). Diagram sistem elektrokimia tiga elektroda ditunjukkan pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Sistem elektrokimia tiga elektroda (Nnamchi & Obayi, 2018).

2.5.3 Elektroda kerja

Elektroda kerja adalah tempat berlangsungnya reaksi oksidasi atau reduksi (Bagheri *et al.*, 2016). Kualitas elektroda kerja tergantung pada dua faktor yaitu reaksi redoks dari analit dan arus latar belakang dalam rentang potensial yang dibutuhkan untuk pengukuran. Elektroda kerja harus memiliki beberapa persyaratan seperti memiliki respon arus dengan keberulangan yang baik, rentang potensial yang lebar, konduktivitas listrik yang baik, dan permukaan elektroda yang reproduibel. Elektroda kerja yang sering digunakan adalah elektroda merkuri, karbon, dan logam mulia. Umumnya elektroda kerja terbuat dari logam, bahan semikonduktor, dan juga karbon. Elektroda logam yang sering digunakan adalah platina (Pt), emas (Au), dan perak (Ag). Sedangkan elektroda semikonduktor yang umum digunakan adalah Silikon (Si) dan Galium (Ga). Pemilihan jenis elektroda didasarkan pada sifat analit yang mengalami reaksi redoks. Dengan kemajuan teknologi, elektroda kerja pun semakin beragam jenisnya contohnya seperti elektroda selektif ion, *nanotube*, *Glassy carbon*, *boron-doped diamond* (BDD) dan sebagainya. Presentasi sensor voltametri sangat dipengaruhi oleh cara kerja bahan elektroda. Oleh karena itu, banyak upaya telah dicurahkan untuk fabrikasi elektroda kerja dan pemeliharaan (Bagheri *et al.*, 2016).

2.5.2.1. Elektroda pembanding

Elektroda pembanding adalah elektroda yang memiliki nilai potensial tertentu yang telah diketahui dengan pasti dan tidak mempengaruhi larutan

sampel. Elektroda pembanding sebagai salah satu instrumen dalam analisis secara elektrokimia mempunyai peranan yang penting disamping elektroda indikator. Berdasarkan jenisnya dibedakan atas elektroda pembanding primer dan sekunder. Elektroda pembanding merupakan elektroda dengan harga potensial setengah sel yang diketahui, konstan dan tidak bereaksi terhadap komposisi larutan yang sedang dianalisis. Komposisi elektroda pembanding yang baik harus tetap konstan secara efektif, tidak berubah selama percobaan, memberikan potensi yang stabil untuk pengaturan potensial elektroda kerja (WE) yang terkontrol. Elektroda yang umum digunakan adalah elektroda kalomel ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) dan elektroda Ag/AgCl (Maryanto & Kurniawan, 2016).

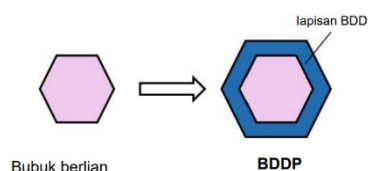
2.5.2.2. Elektroda *glassy carbon*

Glassy carbon atau kaca karbon mempunyai bentuk fisik seperti kaca hitam yang mudah pecah. *glassy carbon* mempunyai struktur amorf dan mempunyai kemurnian yang tinggi. *glassy carbon* (GC) telah menjadi bahan elektroda inert yang menarik dan banyak digunakan dalam elektroanalisis karena harganya yang murah, kelembaman elektrokimia pada jendela potensial yang luas, stabilitas kimia, konduktivitas listrik yang baik, impermeabilitas, kekerasan tinggi, dan modifikasi permukaan yang mudah. Tantangan saat ini bergeser ke arah aktivasi elektroda GC untuk meningkatkan kinerjanya. Beberapa metode telah dikembangkan untuk aktivasi GC, termasuk perawatan laser pemolesan mekanis, pemanasan vakum, ultrasonikasi, atau aktivasi karbon kaca menggunakan busur karbon. Strategi lebih baru yang digunakan secara luas untuk memodifikasi GC adalah elektrodposisi film polimer konduktif. Dilaporkan bahwa film polimer dapat meningkatkan luas permukaan elektroaktif dan memfasilitasi proses transfer electron (Abdel-Aziz *et al.*, 2020).

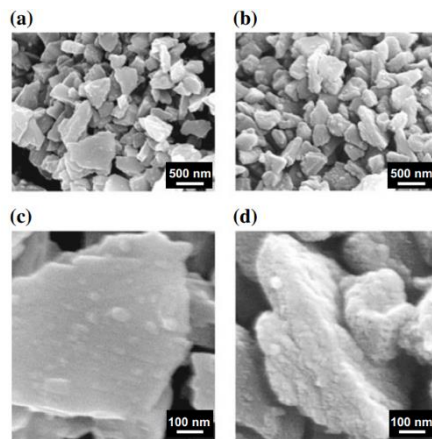
2.5.2.1. Elektroda *boron doped diamond nanopartikel powder*

Intan yang didoping boron atau biasa disebut *Boron Doped Diamond* (BDD) telah menarik perhatian sebagai bahan elektroda fungsional yang menunjukkan sifat elektrokimia sangat unik seperti jendela potensial yang lebar dan arus latar belakang yang rendah. Elektroda BDD biasanya dibuat dengan

mendepositkan film tipis BDD polikristalin pada substrat datar, seperti wafer silikon, menggunakan metode deposisi uap kimia (CVD) (Kondo, 2019). Kemampuan proses pembuatan elektroda BDD sedikit susah karena kekerasannya, sehingga sulit untuk mendapatkan konfigurasi elektroda yang berbeda dan sulit untuk menurunkan biaya produksi. Untuk mengatasi keterbatasan ini, dapat digunakan bubuk intan konduktif *diamond Powder* (DP) sebagai bahan elektroda. Bubuk BDD (BDDNP) muncul sebagai bahan elektroda yang menjanjikan untuk pembuatan elektroda BDD yang fleksibel dan murah serta elektroda BDD dengan luas permukaan spesifik yang besar. BDDNP juga berpotensi membentuk komposit dengan berbagai bahan. Oleh karena itu, BDDNP diyakini sebagai bahan yang menjanjikan yang dapat memperluas bidang aplikasi berlian konduktif ke biosensor pada elektrokimia. Elektroda yang dicetak dengan BDDNP menunjukkan arus latar belakang yang rendah memungkinkan deteksi elektrokimia yang sensitive dengan rasio S/B yang besar daripada menggunakan elektroda BDD konvensional. Pembuatan BDDNP dapat diperoleh melalui penggilingan manik atau bead milling film tipis BDD. BDDNP menunjukkan karakteristik elektrokimia yang mirip dengan film tipis BDD (Fischer & Swain, 2005). BDDNP diharapkan dapat digunakan untuk berbagai aplikasi dengan berbagai konfigurasi elektroda. Untuk mengeksplorasi salah satu dari kemungkinan aplikasi ini, dikembangkan elektroda berlian yang dicetak diatas elektroda *Glassy carbon* sebagai platform elektrokimia yang sensitif menggunakan tinta BDDNP. Skema persiapan BDDNP ditunjukkan pada Gambar 2.5. Hasil SEM dari *diamond Powder* dan BDDNP ditunjukkan pada Gambar 2.6.



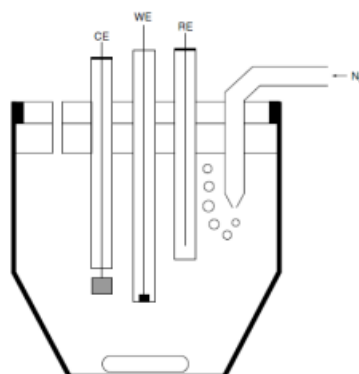
Gambar 2.5 Skema persiapan BDDNP (Kondo, 2019).



Gambar 2.6 SEM dari (a) Diamond Powder (DP) dan (b) BDDNP, (c) dan (d) adalah bayangan yang diperbesar dari (a) dan (b) masing-masing (Kondo, 2019).

2.6 Voltammetri

Voltametri merupakan metode analisis menggunakan teknik potensial terkontrol yaitu pengukuran respon arus dari analit dengan pemberian potensial pada elektroda. Respon arus yang dihasilkan berasal dari transfer elektron selama proses oksidasi dan reduksi dari analit. Secara termodinamika potensial elektroda dapat digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif. Voltametri mempelajari hubungan arus, voltase, dan waktu selama elektrolisis dilakukan dalam suatu sel. Pada teknik ini arus dari elektroda kerja diukur sebagai fungsi dari potensial dan hasil yang diperoleh dari eksperimen voltametrik berupa voltamogram, yaitu plot arus versus potensial elektroda kerja. Keuntungan dari teknik voltametri meliputi sensitivitas yang diberikan tinggi, jangkauan temperatur yang luas, analisis cepat, dapat digunakan untuk analisis beberapa analit secara simultan, biaya murah, dan prosedur analisis yang sederhana (Simões & Xavier, 2017). Skema sel voltammetri ditunjukkan pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7 Skema sel voltammetry: WE- Elektroda kerja, RE-Elektroda pembanding, CE-Elektroda pembantu (Simões & Xavier, 2017).

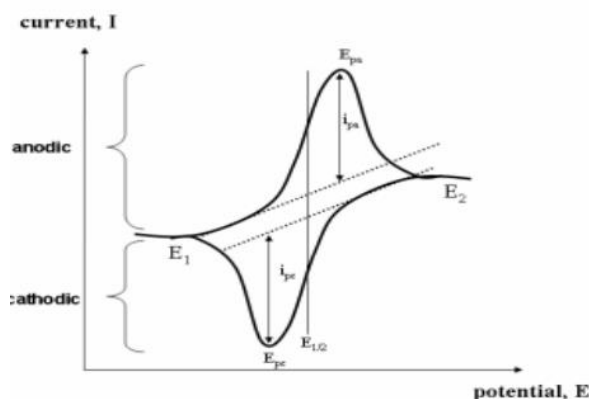
2.6.1 *Cyclic voltammetry*

Voltammetri siklik atau *Cyclic voltammetry* (CV) merupakan metode voltammetri yang digunakan untuk memperoleh informasi kualitatif dan kuantitatif tentang spesies elektroaktif apa pun (yaitu, spesies yang dapat dioksidasi dan/atau direduksi). Voltammetri siklik berguna untuk mempelajari reaksi yang terjadi pada permukaan elektroda. Beberapa proses terjadi di sekitar permukaan elektroda, seperti transfer elektron, difusi, dan reaksi kimia. Voltametri siklik memberikan informasi termodinamika yang berkaitan dengan proses redoks dan kinetika transpor elektron (Simões & Xavier, 2017).

Voltametri siklik merupakan teknik voltametri dimana arus diukur selama penyapuan potensial dari potensial awal ke potensial akhir dan kembali lagi ke potensial awal atau disebut juga penyapuan (*scanning*) dapat dibalik kembali setelah reaksi berlangsung. Dengan demikian arus katodik maupun anodik dapat terukur. Arus katodik adalah arus yang digunakan pada saat penyapuan dari potensial yang paling besar menuju ke potensial yang paling kecil sedangkan arus anodik adalah sebaliknya yaitu penyapuan dari potensial yang paling kecil menuju potensial yang paling besar (Bagheri *et al.*, 2016).

Voltametri siklik terdiri dari siklus potensial dari suatu elektroda yang dicelupkan ke dalam larutan yang tidak diaduk mengandung spesies elektroaktif dan mengukur arus yang dihasilkan. Potensial pada elektroda kerja dikontrol oleh elektroda pembanding seperti elektroda kalomel jenuh (EKJ) atau perak/perak

klorida. Karakteristik *Cyclic voltammetry* (CV) bergantung pada beberapa faktor, yaitu laju reaksi transfer elektron, kereaktifan spesi elektroaktif, dan *scan rate* potensial. Spesi yang dioksidasi pada sapuan potensial awal (*forward scan*) akan direduksi setelah sapuan potensial balik (*reverse scan*). Diagram skema voltammogram siklik ditunjukkan pada Gambar 2.8.



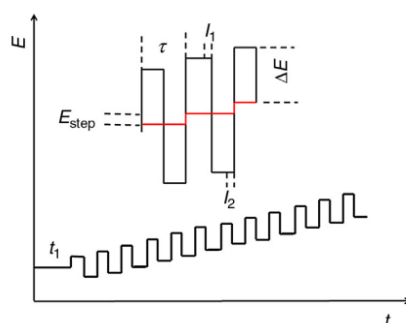
Gambar 2.8 Diagram skema voltammogram siklik yang khas, di mana (E_{pa}) adalah potensial puncak anodik, (E_{pc}) adalah potensial puncak katodik, (I_{pa}) adalah arus puncak anodik, dan (I_{pc}) adalah arus puncak katodik. (SAAD, 2014).

2.6.2 Square wave voltammetry

Square wave voltammetry merupakan metode yang biasa digunakan analisis karena mempunyai limit deteksi yang baik. Amplitude yang wajar digunakan biasanya berkisar antara 5-25 mV. Jika amplitude yang digunakan lebih besar maka akan menghasilkan respon yang lebih besar pula, namun puncak faraday akan mendapatkan resolusi yang lebih besar dan potensial akan hilang pada amplitude yang sangat besar. Pada gelombang potensial terdiri dari gelombang persegi dengan amplitude konstan yang ditumpangkan pada bentuk gelombang tangga. Arus diukur pada setiap setengah akhir siklus sebagai fungsi dari potensial. Kelebihan dari teknik *Square wave voltammetry* yaitu memiliki sensitivitas yang tinggi dan laju yang cepat dibandingkan dengan DPV yang memerlukan waktu 2-3 menit (Riyanto, 2012).

Teknik SWV juga telah digunakan dalam pengembangan sensor dan biosensor karena sensitivitas dan selektivitasnya yang tinggi. Efisiensi dan sensitivitas SWV digunakan dalam mendeteksi kontaminan makanan (bakteri,

virus, dan parasit). Aplikasi SWV lainnya adalah untuk meneliti mekanisme kinetika enzimatik dan pengembangan metode baru untuk meningkatkan permukaan nanomaterial yang digunakan dalam sensor sensitivitas tinggi dan biosensor. Dengan demikian, teknik SWV adalah teknik yang ampuh dalam pembuatan perangkat diagnostik dan pemantauan lingkungan/makanan dengan sensitivitas tinggi dan selektivitas untuk studi enzimatik. Diagram pembacaan sinyal *square wave voltammetry* ditunjukkan pada Gambar 2.9.



Gambar 2.9 Penerapan potensial dalam *Square wave voltammetry* (SWV) (Simões & Xavier, 2017).

2.7 Validasi Metode

Validasi metode merupakan proses yang dilakukan melalui percobaan laboratorium dimana karakteristik suatu prosedur memenuhi persyaratan untuk aplikasi analisis. Validasi metode merupakan proses untuk memastikan bahwa prosedur yang ada memenuhi standar reliabilitas, akurasi dan presisi sesuai tujuan yang diharapkan. Validasi metode dilakukan untuk menjamin bahwa metode analisis akurat, spesifik, reproduisibel dan tahan pada kisaran analit yang akan dianalisis (Konieczka & Namieśnik, 2016). Dengan metode validasi maka akan didapatkan bukti yang lebih objektif walaupun metode analisa yang banyak digunakan adalah metode-metode standar yang sudah divalidasi oleh lembaga internasional maupun nasional seperti US Pharmacopeia (USP), EPA Handbook of methods for Environmental Pollutant, ASTM, SNI dan lain-lain. Metode kuantitatif untuk pengujian validasi mengandung beberapa parameter yang ditentukan yaitu selektivitas, batas deteksi metode (LOD dan LOQ), presisi, linearitas dan jangkauan kerja, akurasi (bias), *recovery* (Harmono, 2020).

2.7.1 Linearitas

Linieritas adalah kemampuan suatu metode analisis untuk menghasilkan hasil yang proposional (sebanding) dengan konsentrasi analit dalam sampel pada rentang konsentrasi tertentu. Umumnya Pengujian ini dilakukan dengan mengukur larutan standar dengan sedikitnya lima peningkatan konsentrasi. Uji ini dilakukan untuk mengetahui kemampuan standar dalam mendeteksi analit dalam contoh. Linieritas yang baik ditunjukkan dengan harga koefisien korelasi yang mendekati satu. Dalam suatu penetapan, harga r sebaiknya $> 0,995$. Linearitas didapatkan melalui persamaan garis lurus dengan metode kuadrat terkecil antara hasil analisis terhadap konsentrasi analit (Harmono, 2020). Sebagai parameter adanya hubungan linier digunakan koefisien korelasi r pada analisis regresi linier $y = ax + b$. Hubungan linier $r = +1$ atau -1 tergantung pada arah garis. Nilai a menunjukkan sensitivitas analisis terutama instrumen yang digunakan (Utami, 2017).

2.7.2 *Limit of detection (LOD)* dan *limit of quantitation (LOQ)*

Batas deteksi LOD (*limit of detection*) adalah jumlah terkecil analit dalam sampel yang dapat dideteksi dan masih memberikan respon signifikan dibandingkan dengan blanko dibawah kondisi yang disepakati. Batas deteksi merupakan parameter uji batas. Batas kuantitasi LOQ (*limit of quantification*) merupakan parameter pada analisis renik dan diartikan sebagai kuantitas terkecil analit dalam sampel yang masih dapat memenuhi kriteria cermat dan seksama. Cara menentukan LOD dan LOQ ada 3 cara yaitu Signal-to-noise, penentuan blanko, dan kurva kalibrasi (Konieczka & Namieśnik, 2016).

2.7.3 Akurasi

Akurasi adalah ukuran yang menunjukkan derajat kedekatan hasil analisis dengan kadar analit yang sebenarnya. Akurasi dinyatakan sebagai persen perolehan kembali (*recovery*) analit yang ditambahkan. Akurasi dapat ditentukan melalui dua cara, yaitu metode simulasi (*spiked-placebo recovery*) atau metode penambahan baku (*standard addition method*). Pada metode simulasi, sejumlah analit bahan murni ditambahkan ke dalam plasebo (semua campuran reagent yang

digunakan minus analit), lalu campuran tersebut dianalisis dan hasilnya dibandingkan dengan kadar sebenarnya. Pada metode adisi (penambahan baku), sampel di analisis lalu sejumlah tertentu analit yang diperiksa (pure analit/standar) ditambahkan ke dalam sampel, dicampur dan dianalisis lagi. Selisih kedua hasil dibandingkan dengan kadar yang sebenarnya (Utami, 2017).

2.7.4 Selektivitas

Selektivitas suatu metode adalah kemampuannya yang hanya mengukur zat tertentu saja secara cermat dan seksama dengan adanya komponen lain yang mungkin ada dalam matriks sampel (Riyanto, 2012). Selektivitas biasanya telah dipelajari sebagai bagian dari proses standardisasi. Kehadiran interferensi/ larutan pengganggu dapat menyebabkan sinyal yang muncul mengalami kenaikan ataupun penurunan. Selektivitas dapat memberikan informasi sejauh mana analit selain yang termasuk dalam spesifikasi mengganggu analisis. Hal mendasar dari metode ini juga dapat didefinisikan sebagai kemampuannya untuk menghasilkan hasil yang tidak dipengaruhi oleh efek matriks. Semakin baik selektivitas, semakin baik kepastian identitas dan klasifikasi sampel (B. Magnusson & U. Örnemark, 2014).

2.7.5 Presisi

Presisi adalah ukuran derajat kesesuaian antara hasil pengujian individu, diukur sebagai penyimpangan hasil individu dari rata-rata ketika prosedur diulang pada sampel yang diambil dari campuran homogen. Presisi diukur sebagai simpangan baku atau simpangan baku relatif (koefisien variasi). Pengujian presisi pada awal validasi metode seringkali menggunakan dua parameter yaitu *repeatability* (keterulangan) dan *reproducibility* (ketertiruan). Presisi menunjukkan tingkat keakuratan di antara individual hasil uji dalam suatu pengujian. Dalam metode analisis kimia, presisi biasanya dinyatakan sebagai SD atau deviasi standar relatif (RSD) dari kumpulan data. Presisi yang baik memberikan simpangan baku relative (RSD) atau koefisien variasi (KV) pada metode sebesar 2% atau kurang. Jika nilai $KV < 2\%$ maka dapat dikatakan metode

yang digunakan memberikan akurasi yang baik (Konieczka & Namieśnik, 2016).

Rumus untuk menghitung koefisien variasi adalah:

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

$$KV = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\%$$

Keterangan :

SD : Standar deviasi

KV : Koefisien Variasi

x : Konsentrasi sampel

n-1 : derajat kebebasan

$\bar{x}$: Konsentrasi rerata sampel

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian dilaksanakan di Laboratorium Bersama, Fakultas Teknologi Maju dan Multidisiplin, Universitas Airlangga, Surabaya. Penelitian dimulai pada bulan Desember 2021 hingga bulan April 2022.

3.2 Bahan dan Alat Penelitian

3.2.1 Bahan penelitian

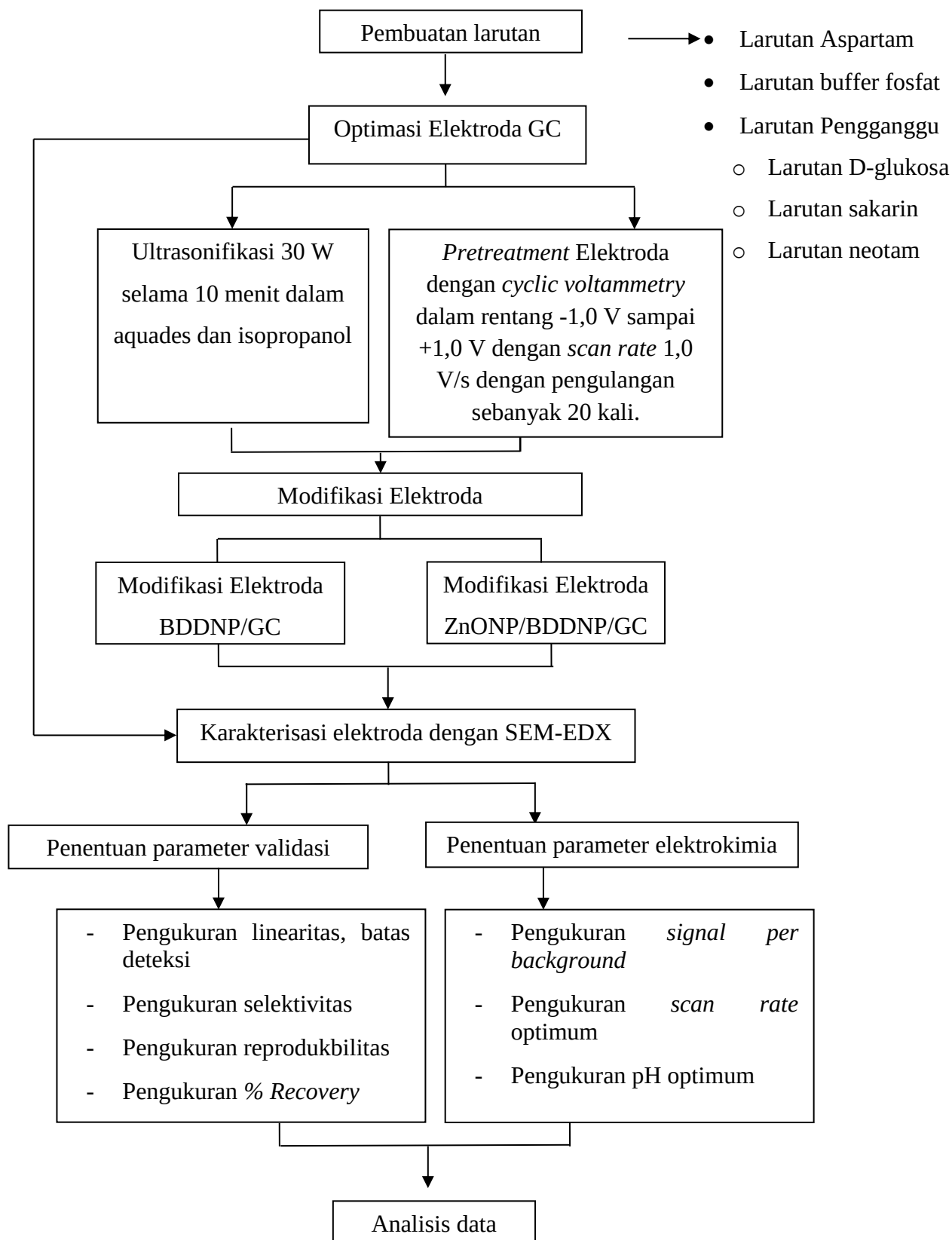
Bahan – bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah NaH_2PO_4 (Millipore Corporation), Na_2HPO_4 (Millipore Corporation), Etanol 99,9% (Millipore Corporation), ZnONP 10 nm (Sigma Aldrich), aspartam (98,56%), neotam (100,49%), D-glukosa, sakarin, aquademin, H_2SO_4 98% (SAP Chemical), Nafion 5% (Sigma Aldrich), aquadest, dan minuman ringan yang diperoleh dari lokal supermarket.

3.2.2 Alat penelitian

Peralatan dan instrumentasi yang dibutuhkan dalam penelitian ini adalah beaker glass, pipet mikro, botol timbang, pipet volumetrik 5 mL dan 10 mL, pipet tetes, batang pengaduk, spatula, botol semprot, labu ukur 10, 50, 100, dan 250 mL, *inkubator*, timbangan analitis, amplas halus, pH meter, BDDNP 0-250 nm yang didapatkan dari *Somebetter*, dan perlengkapan sel elektrokimia berupa Potensiostat Emstat 3⁺ Blue Palmsens. Elektroda pembanding yaitu Ag/AgCl dalam KCl jenuh, lempengan tembaga, kawat platina berbentuk spiral sebagai elektroda pendukung dan elektroda *glassy carbon*.

3.3 Prosedur Penelitian

3.3.1 Diagram alir penelitian



3.3.2 Pembuatan larutan aspartam

Larutan aspartam 1 mM dibuat menimbang dengan tepat 0,0294 g senyawa aspartam, ($M_r = 294.31$ gram/mol) dan dihaluskan dengan menggunakan mortir, kemudian dilarutkan dengan H_2SO_4 0,1 M hingga larut sempurna, lalu dipindahkan secara kuantitatif ke dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan H_2SO_4 0,1 M hingga tanda batas dan dikocok hingga homogen.

Untuk membuat larutan 0,1 M H_2SO_4 dilakukan dengan mengencerkan larutan pekat 1,2 mL H_2SO_4 98 % dalam 20 mL aquades dalam labu ukur 100 mL, kemudian diencerkan dengan aquades hingga tanda batas dan dikocok hingga homogen.

3.3.3 Pembuatan larutan buffer fosfat

3.3.3.1 Pembuatan larutan dinatrium hidrogenfosfat 0,1 M

Larutan dinatrium hidrogenfosfat 0,1 M dibuat dengan cara menimbang 1,78 gram dinatrium hidrogenfosfat (Na_2HPO_4) ($M_r = 178$ gram/mol), kemudian dilarutkan dengan aquades dalam gelas beaker hingga larut sempurna. Selanjutnya larutan tersebut dipindahkan secara kuantitatif ke dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan aquades hingga tanda batas dan dikocok hingga homogen.

3.3.3.2 Pembuatan larutan natrium dihidrogenfosfat 0,1 M

Larutan natrium dihidrogenfosfat 0,1 M dibuat dengan cara menimbang 1,38 gram natrium dihidrogenfosfat (NaH_2PO_4) ($M_r = 138$ gram/mol), kemudian dilarutkan dengan aquades dalam gelas beaker hingga larut sempurna. Selanjutnya larutan tersebut dipindahkan secara kuantitatif ke dalam labu ukur 100 mL dan diencerkan dengan aquades hingga tanda batas dan dikocok hingga homogen.

3.3.3.3 Pembuatan larutan asam fosfat 0,1 M

Pembuatan larutan H_3PO_4 0,1 M dilakukan dengan cara mengencerkan 0,674 mL H_3PO_4 85% dengan aquades ke dalam gelas piala dan dipindahkan secara kuantitatif ke dalam 100 mL labu ukur. Setelah itu, diencerkan dengan aquades hingga tanda batas dan dikocok hingga homogen.

3.3.3.4 Pembuatan larutan buffer fosfat pH 2 hingga 7

Pembuatan larutan elektrolit buffer fosfat pH 2 sampai pH 4 dibuat dengan cara mencampurkan larutan asam fosfat (H_3PO_4) 0,1 M dan natrium

dihidrogenfosfat (NaH_2PO_4) 0,1 M dengan komposisi volume dilampirkan pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Komposisi volume larutan H_3PO_4 dan NaH_2PO_4 pada pembuatan larutan elektrolit buffer fosfat dengan variasi pH 2 dan 4.

pH Teoritis	Volume (mL)	
	H_3PO_4 0,1 M	NaH_2PO_4 0,1 M
2	28,57	21,43
3	5,88	44,12
3,5	2,02	47,97
4	0,65	49,34

Campuran kedua larutan dimasukkan ke dalam gelas beaker 50 mL kemudian mengukur pH larutan buffer fosfat dengan pH meter. Apabila pH buffer terlalu asam maka dilakukan penambahan larutan NaH_2PO_4 0,1 M tetes demi tetes hingga mencapai pH yang diinginkan. Apabila pH larutan terlalu basa maka akan ditambahkan H_3PO_4 0,1 M tetes demi tetes hingga diperoleh pH yang diinginkan. Pembuatan larutan elektrolit buffer fosfat pH 4,5 sampai 7 dibuat dengan cara mencampurkan dinatrium hidrogenfosfat (Na_2HPO_4) dan natrium dihidrogenfosfat (NaH_2PO_4) dengan ditimbang sesuai komposisi massa yang dilampirkan pada Tabel 3.2

Tabel 3.2 Komposisi massa Na_2HPO_4 dan NaH_2PO_4 pada pembuatan larutan elektrolit buffer fosfat dengan variasi pH 4,5 hingga 7.

pH Teoritis	Massa (g)	
	NaH_2PO_4	Na_2HPO_4
4,5	0,69	0,001
5	0,69	0,005
5,5	0,67	0,02
6	0,65	0,05
6,5	0,57	0,15
7	0,42	0,34

Campuran kedua bahan tersebut kemudian dilarutkan dengan aquades 50 mL, kemudian pH larutan diukur menggunakan pH meter. Apabila pH larutan buffer terlalu asam, maka kedalam larutan ditambahkan larutan Na_2HPO_4 0,1 M tetes demi tetes hingga mencapai pH yang diinginkan. Apabila pH larutan buffer terlalu basa, maka ke dalam larutan ditambahkan larutan NaH_2PO_4 0,1 M tetes demi tetes hingga mencapai pH yang diinginkan.

3.3.4 Pembuatan larutan pengganggu

3.3.4.1 Pembuatan larutan D-glukosa 1 mM

Larutan D-glukosa dibuat dengan cara menimbang padatan D-glukosa ($M_r = 180,18$ gram/mol) sebanyak 0,0045 gram, kemudian dilarutkan ke dalam 20 mL aquades dalam gelas piala. Selanjutnya larutan dipindahkan secara kuantitatif kedalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan aquades hingga tanda batas lalu dikocok hingga homogen.

3.3.4.2 Pembuatan larutan sakarin 1 mM

Larutan sakarin dibuat dengan cara menimbang padatan sakarin ($M_r = 183,18$ gram/mol) sebanyak 0,0046 gram, kemudian dilarutkan ke dalam 20 mL aquades dalam gelas piala. Selanjutnya larutan dipindahkan secara kuantitatif

kedalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan aquades hingga tanda batas lalu dikocok hingga homogen.

3.3.4.3 Pembuatan larutan neotam 1 mM

Larutan neotam dibuat dengan cara menimbang padatan neotam ($M_r = 378,46$ gram/mol) sebanyak 0,0094 gram, kemudian dilarutkan ke dalam 20 mL aquades dalam gelas piala. Selanjutnya larutan dipindahkan secara kuantitatif kedalam labu ukur 25 mL dan diencerkan dengan aquades hingga tanda batas lalu dikocok hingga homogen.

3.3.5 Pre-treatment elektroda glassy carbon

3.3.5.1 Pembersihan elektroda glassy carbon dengan ultrasonikasi

Pembersihan elektroda dilakukan dengan cara mengamplas salah satu sisi permukaannya yaitu permukaan yang akan dimodifikasi dengan *allumina slury* sampai permukaannya mengkilap seperti kaca. Setelah itu elektroda diultrasonikasi dalam isopropanol dan akuademin masing-masing selama 10 menit. Tujuan ultrasonikasi menggunakan isopropanol dan akuademin adalah untuk menghilangkan zat pengotor yang terdapat di permukaan elektroda.

3.3.5.2 Pre-treatment elektroda glassy carbon dengan cyclic voltammetry

Elektroda *glassy carbon* yang telah dibersihkan dengan metode ultrasonikasi kemudian dioptimalkan dengan *cyclic voltammetry* dengan cara mengalirkan arus listrik kedalam H_2SO_4 0,1 M dalam rentang potensial -1,0 V sampai 1,0 V dengan *scan rate* 1 V/s sebanyak 20 kali pengulangan. Penggunaan asam encer H_2SO_4 0,1 M bertujuan untuk melarutkan senyawa pengganggu yang kemungkinan terdapat pada permukaan elektroda GC.

3.3.6 Karakterisasi elektroda bare GC, BDDNP/GC dan ZnONP/BDDNP/GC

Karakterisasi elektroda *bare GC*, BDDNP/GC dan ZnONP/BDDNP/GC dilakukan dengan melekatkan potongan elektroda pada sample holder dengan menggunakan *carbon tape*. Setelah itu dilakukan karakterisasi untuk melihat topografi pada permukaan elektroda dengan melakukan perbesaran hingga mendapatkan gambar sampel yang diinginkan. Hasil akan diperoleh dalam bentuk

gambar permukaan sampel pada SEM dan bentuk grafik atau diagram pada EDX yang menunjukkan persentase unsur-unsur dari sampel yang dianalisa.

3.3.7 Modifikasi elektroda

3.3.7.1 Modifikasi elektroda BDDNP/GC

Pembuatan BDDNP/GC dibuat menimbang dengan tepat 0,01 g BDDNP dan ditambahkan ke dalam 0,5 mL etanol 30% untuk pembuatan BDDNP ink lalu diultrasonikasi. Kemudian 20 μL BDDNP ink di dropcast pada elektroda *glassy carbon* dan dikeringkan pada suhu 60 °C selama 60 menit. Setelah itu 10 μL Nafion 5% di dropcast pada elektroda *glassy carbon*. Elektroda yang telah dimodifikasi dengan ZnONP/BDDNP ini selanjutnya akan dikarakterisasi dengan SEM-EDX.

3.3.7.2 Modifikasi elektroda ZnONP/BDDNP/GC

Pembuatan ZnONP/BDDNP/GC dibuat menimbang dengan tepat 0,01 g BDDNP lalu ditambahkan ke dalam 0,5 mL etanol dan didispersikan menggunakan ultrasonikasi. Kemudian 0,01 g nanopartikel ZnO ditambahkan ke dalam dispersi BDDNP. Lalu dispersi campuran diultrasonikasi selama 60 menit.. Kemudian 20 μL ZnONP/BDDNP ink di dropcast pada elektroda *glassy carbon* dan dikeringkan pada suhu 60 °C selama 60 menit. Setelah itu 10 μL Nafion 5% di dropcast pada elektroda *glassy carbon*. Elektroda yang telah dimodifikasi dengan ZnONP/BDDNP ini selanjutnya akan dikarakterisasi dengan SEM-EDX.

3.3.8 Penentuan parameter elektrokimia

3.3.8.1 Pengukuran *signal per background*

Pengukuran *signal per background* dilakukan pada elektroda *bare GC*, BDDNP/GC, dan elektroda ZnONP/BDDNP/GC terhadap aktivitas aspartam dengan cara penambahan larutan elektrolit buffer fosfat tanpa penambahan aspartam dan larutan elektrolit buffer fosfat 5 mL dengan penambahan aspartam. Setelah itu, diukur menggunakan *square wave voltammetry* dengan rentang potensial -1,0 sampai 1,0 V (vs Ag/AgCl), frekuensi 50 Hz, amplitudo 0,05 V dan step potensial 0,012 V.

3.3.8.2 Penentuan *scan rate*

Scan rate optimum larutan aspartam pada elektroda *bare* GC, BDDNP/GC, dan elektroda ZnONP/BDDNP/GC ditentukan dengan menggunakan konsentrasi optimum yang telah didapatkan sebelumnya, dengan penambahan 5 mL buffer fosfat 0,1 M pada pH optimum dengan memvariasi *scan rate*, yaitu 50 mV/s, 70 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, dan 120 mV/s. Setelah itu, diukur menggunakan *cyclic voltammetry* dengan rentang potensial -1,0 sampai 1,0 V (vs Ag/AgCl).

3.3.8.3 Penentuan pH optimum aspartam

Penentuan pH optimum larutan aspartam pada elektroda *bare* GC, BDDNP/GC, dan elektroda ZnONP/BDDNP/GC dengan konsentrasi larutan aspartam, yaitu 1 mM dilakukan dengan penambahan 5 mL buffer fosfat 0,1 M pada pH bervariasi, yaitu pH 2; 3; 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5; 6; 6,5; 7. Setelah itu, diukur menggunakan *square wave voltammetry* dengan rentang potensial -1,0 sampai 1,0 V (vs Ag/AgCl), frekuensi 50 Hz, amplitudo 0,05 V dan step potensial 0,012 V.

3.3.9 Penentuan parameter validasi

3.3.9.1 Penentuan kelinieritasan konsentrasi, batas deteksi dan batas kuantitasi aspartam

Penentuan linieritas konsentrasi dan batas deteksi aspartam pada elektroda *bare* GC, BDDNP/GC, dan elektroda ZnONP/BDDNP/GC dilakukan dengan cara menguji aspartam berbagai konsentrasi, yaitu 30,40,50,60,70,80,90,100 μ M dan ditambahkan larutan elektrolit buffer fosfat dengan pH optimum yang telah didapatkan sebelumnya. Kemudian dilakukan pengukuran menggunakan teknik *square wave voltammetry* dengan rentang potensial -1,0 sampai 1,0 V (vs Ag/AgCl), frekuensi 50 Hz, amplitudo 0,05 V dan step potensial 0,012 V. Pengukuran dilakukan sebanyak 3 kali untuk masing-masing konsentrasi termasuk blanko. Berdasarkan data yang diperoleh dibuat grafik hubungan antara konsentrasi aspartam dengan arus lalu dihitung batas deteksi dan batas kuantitasnya.

3.3.9.2 Penentuan selektivitas sampel

Penentuan selektivitas elektroda *bare* GC, BDDNP/GC, dan elektroda ZnONP/BDDNP/GC dapat diukur melalui mengamati reaksi oksidasi aspartam dengan penambahan larutan pengganggu yaitu neotam, sakarin dan D-glukosa dengan komposisi 1:1 (v/v). Setelah itu, dilakukan pengukuran menggunakan *square wave voltammetry* dengan rentang potensial -1,0 sampai 1,0 V (vs Ag/AgCl), frekuensi 100 Hz, amplitudo 0,05 V dan step potensial 0,012 V. Pengukuran dilakukan pada setiap penambahan larutan pengganggu tanpa penambahan aspartam dan penambahan aspartam. Pengukuran aspartam dengan elektroda ZnONP/BDDNP/GC dikatakan selektif jika voltammogram yang dihasilkan menunjukkan munculnya 2 puncak pada range potensial yang berbeda sehingga tidak saling mengganggu pada pengukuran.

3.3.9.3 Penentuan presisi

Penentuan presisi pengukuran aspartam menggunakan elektroda *bare* GC, BDDNP/GC, dan elektroda ZnONP/BDDNP/GC dilakukan dengan melakukan pengukuran sebanyak 10 kali berturut-turut di hari yang berbeda dengan menggunakan *square wave voltammetry* dengan rentang potensial -1,0 sampai 1,0 V (vs Ag/AgCl (KCl jenuh)) dengan frekuensi 50 Hz, amplitudo 0,05 V dan step potensial 0,012 V.

3.3.9.4 Penentuan aspartam pada sampel sebenarnya

Analisis aspartam dicoba dalam sampel yang mengandung pemanis buatan pada elektroda *bare* GC, BDDNP/GC, dan elektroda ZnONP/BDDNP/GC. Sebelum digunakan, sel dibersihkan dengan gas nitrogen selama 5 menit untuk menghilangkan oksigen terlarut. Setelah itu, dilakukan pengukuran menggunakan *square wave voltammetry* dengan rentang potensial -1,0 sampai 1,0 V (vs Ag/AgCl), frekuensi 50 Hz, amplitudo 0,05 V dan step potensial 0,012 V. Pengukuran dilakukan dengan penambahan buffer fosfat 0,1 M pada pH optimum lalu ditambahkan ke dalam sel elektrokimia di mana GC yang termodifikasi direndam. Setelah itu ditambahkan sampel minuman ringan yang mengandung pemanis buatan aspartam ke dalam sel elektrokimia. Pengukuran dilakukan

sebanyak 3 kali pengulangan. Data yang telah didapat kemudian dihitung untuk menentukan % *recovery* masing-masing elektroda.

BAB IV

PEMBAHASAN

4.1 *Pre-treatment* Elektroda Glassy Carbon

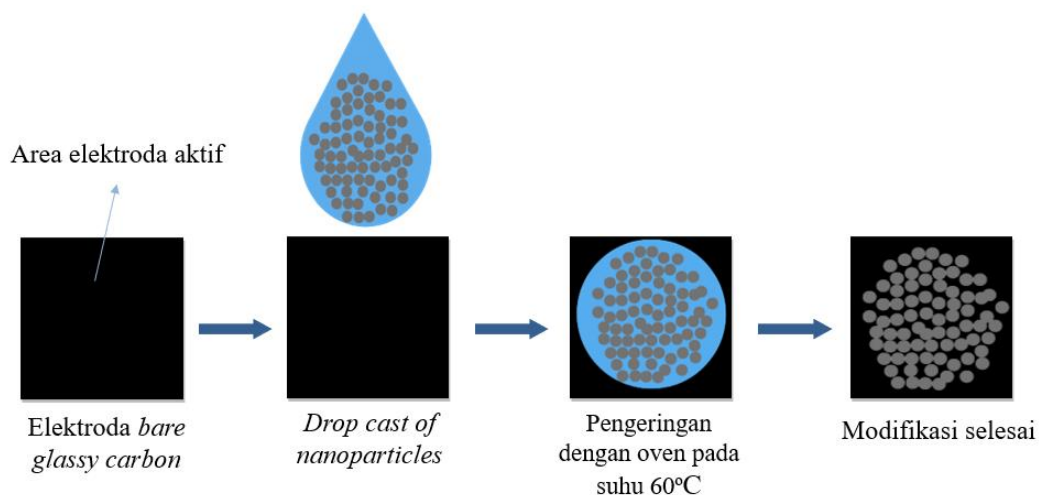
Pre-treatment elektroda dilakukan setelah preparasi awal pada permukaan elektroda *glassy carbon*. Preparasi awal yang dilakukan adalah dengan melakukan *polishing* atau pengamplasan menggunakan *allumina slurry* pada permukaan elektroda *glassy carbon*. Pengamplasan menggunakan *allumina slurry* terjadi proses pembersihan secara mekanik sehingga permukaan elektroda terlihat seperti kaca. Selanjutnya elektroda *glassy carbon* disonikasi dalam aquadest dan isopropanol masing-masing selama 10 menit. Efek getaran pada alat ultrasonikasi diharapkan dapat membersihkan pengotor yang terdapat di permukaan elektroda *glassy carbon*.

Setelah itu dilakukan *pre-treatment* menggunakan *cyclic voltammetry* dengan rentang potensial -1,0 V – 1,0 V, *scan rate* yang digunakan 1 V/s lalu di *run* selama 20 kali pengulangan di dalam larutan elektrolit H₂SO₄ 0,1 M. Pada rentang tersebut diharapkan mampu menunjang analisis parameter yang telah ditentukan menjadi lebih optimal. *Pre-treatment* menggunakan H₂SO₄ 0,1 M bertujuan untuk melarutkan senyawa pengganggu yang kemungkinan masih terdapat pada permukaan elektroda *glassy carbon*.

4.2 Modifikasi Elektroda BDDNP/GC dan ZnONP/BDDNP/GC

Modifikasi elektroda BDDNP/GC dan elektroda ZnONP/BDDNP/GC dilakukan menggunakan metode *drop casting* di atas permukaan elektroda yang akan dimodifikasi. Masing masing sebanyak 0,01 g BDDNP dan ZnONP/BDDNP ditambahkan ke dalam 0,5 mL etanol 30% pada gelas beaker yang berbeda. Fungsi etanol bertujuan sebagai pelarut dalam pembuatan tinta BDDNP dan ZnONP/BDDNP. Campuran didispersikan menggunakan alat ultrasonikasi yang bertujuan agar campuran tinta dapat terdispersi secara sempurna. Kemudian 20 µL tinta di *dropcast* pada elektroda *glassy carbon* dan dikeringkan pada suhu 60 °C selama 60 menit. Fungsi pengeringan pada oven bertujuan agar BDDNP maupun

ZnONP/BDDNP tidak mudah rontok saat pengukuran berlangsung. Setelah itu 10 μL Nafion 5% di dropcast pada elektroda *glassy carbon* yang sudah dimodifikasi nanopartikel. Tujuannya untuk menstabilkan modifikasi elektroda BDDNP/GC dan elektroda ZnONP/BDDNP/GC. Skema yang menunjukkan gambaran *drop casting* BDDNP atau ZnONP/BDDNP/GC pada elektroda *glassy carbon* ditunjukkan pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1 Skema drop casting tinta nanopartikel pada elektroda

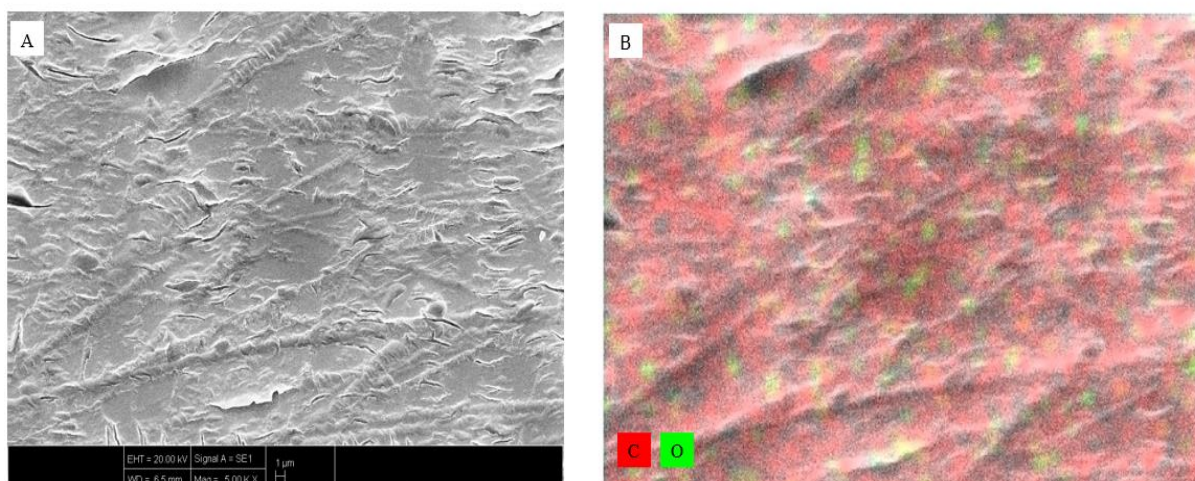
4.3 Karakterisasi Elektroda

4.3.1 Karakterisasi elektroda *bare GC*

Elektroda *bare GC* dikarakterisasi menggunakan SEM-EDX untuk mengetahui topografi permukaan elektroda dan unsur yang terdapat pada elektroda. Pada Gambar 4.2 (a) menunjukkan hasil gambar SEM *bare GC* dengan perbesaran 5000x, dapat dilihat bahwa terdapat goresan-goresan yang merupakan hasil *polish* pada saat menggunakan *allumina slurry* untuk membersihkan *glassy carbon*. Analisis presentase unsur dalam sampel dilakukan menggunakan instrumen EDX. Gambar 4.2 (b) menunjukkan hasil mapping EDX pada elektroda *glassy carbon*. Hasil EDX pada Tabel 4.2 menunjukkan unsur yang terkandung adalah karbon dan oksigen sebesar 97,22% dan 2,78%.

Tabel 4.1 Hasil EDX pada elektroda *glassy carbon*

Karbon	Oksigen
Weight %	Weight %
97,22	2,78

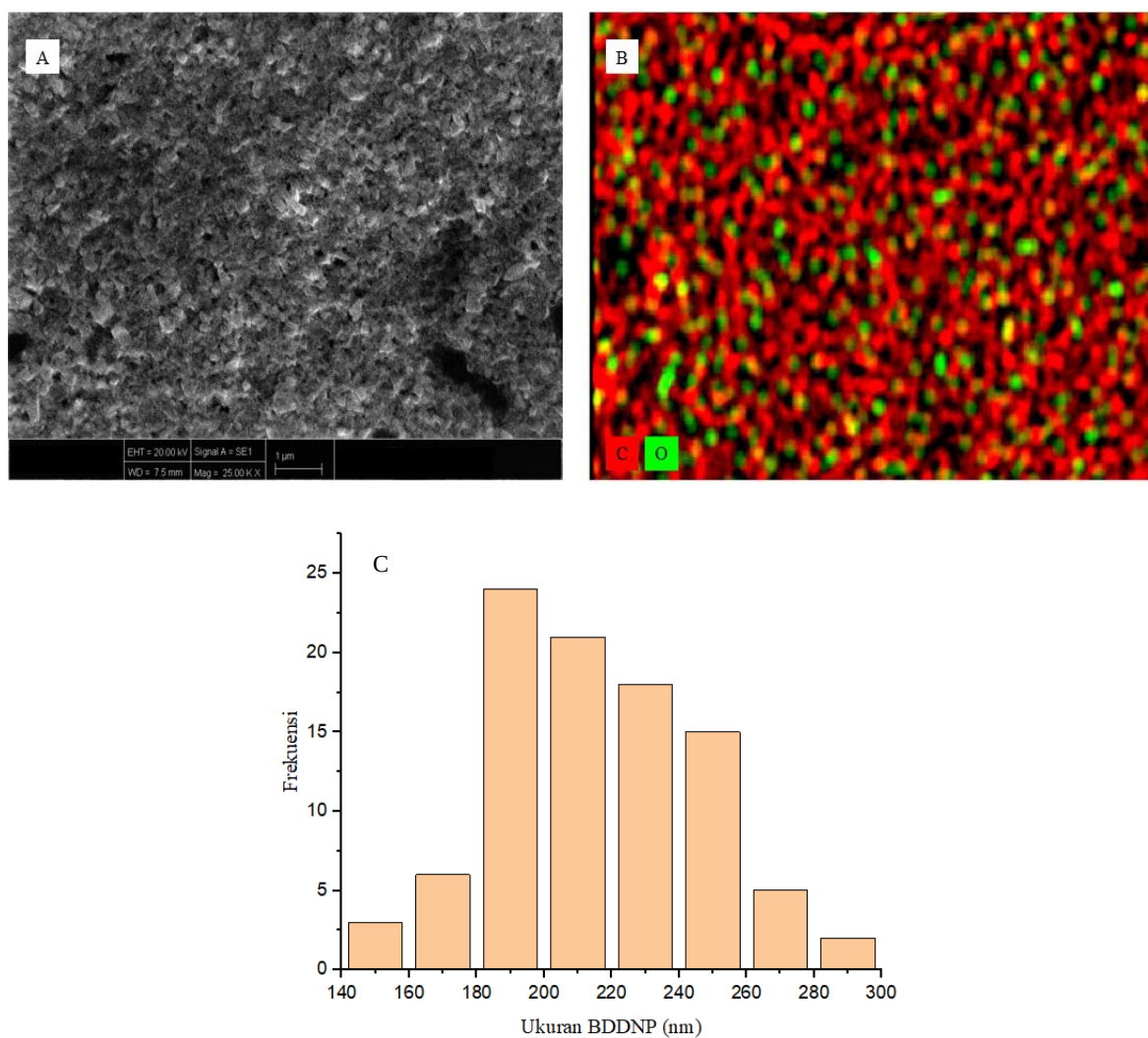
**Gambar 4.2** (a) Karakterisasi *bare GC* menggunakan SEM pada perbesaran 5000x (b) Mapping tiap unsur elektroda *bare GC*

4.3.2 Karakterisasi elektroda BDDNP/GC

Elektroda BDDNP/GC dikarakterisasi menggunakan SEM-EDX untuk mengetahui topografi permukaan dan unsur yang terdapat pada elektroda. Gambar 4.3 (a) menunjukkan gambar SEM dari elektroda BDDNP/GC dengan perbesaran 25.000x, terlihat bahwa deposisi BDDNP pada permukaan elektroda GC berhasil dilakukan dan tersebar secara homogen. Berdasarkan pengolahan data analisis SEM menggunakan *software* ImageJ maka dapat diketahui BDDNP/GC memiliki struktur nano dengan rata-rata ukuran partikel 214,10 nm. Histogram ukuran BDDNP pada permukaan elektroda GC dapat dilihat pada Gambar 4.3 (c). Analisis presentase unsur dalam sampel dilakukan menggunakan instrumen EDX. Pada Gambar 4.3 (b) memperlihatkan hasil dari mapping EDX pada elektroda BDDNP/GC menunjukkan bahwa unsur yang terkandung BDDNP terdeposisi secara merata pada permukaan elektroda GC. Dari hasil EDX pada Tabel 4.2 dapat dilihat bahwa unsur yang terkandung adalah karbon dan oksigen sebesar 95,25% dan 4,75%.

Tabel 4.2 Hasil EDX pada elektroda BDDNP/GC

Karbon	Oksigen
<i>Weight %</i>	<i>Weight %</i>
95,25	4,75



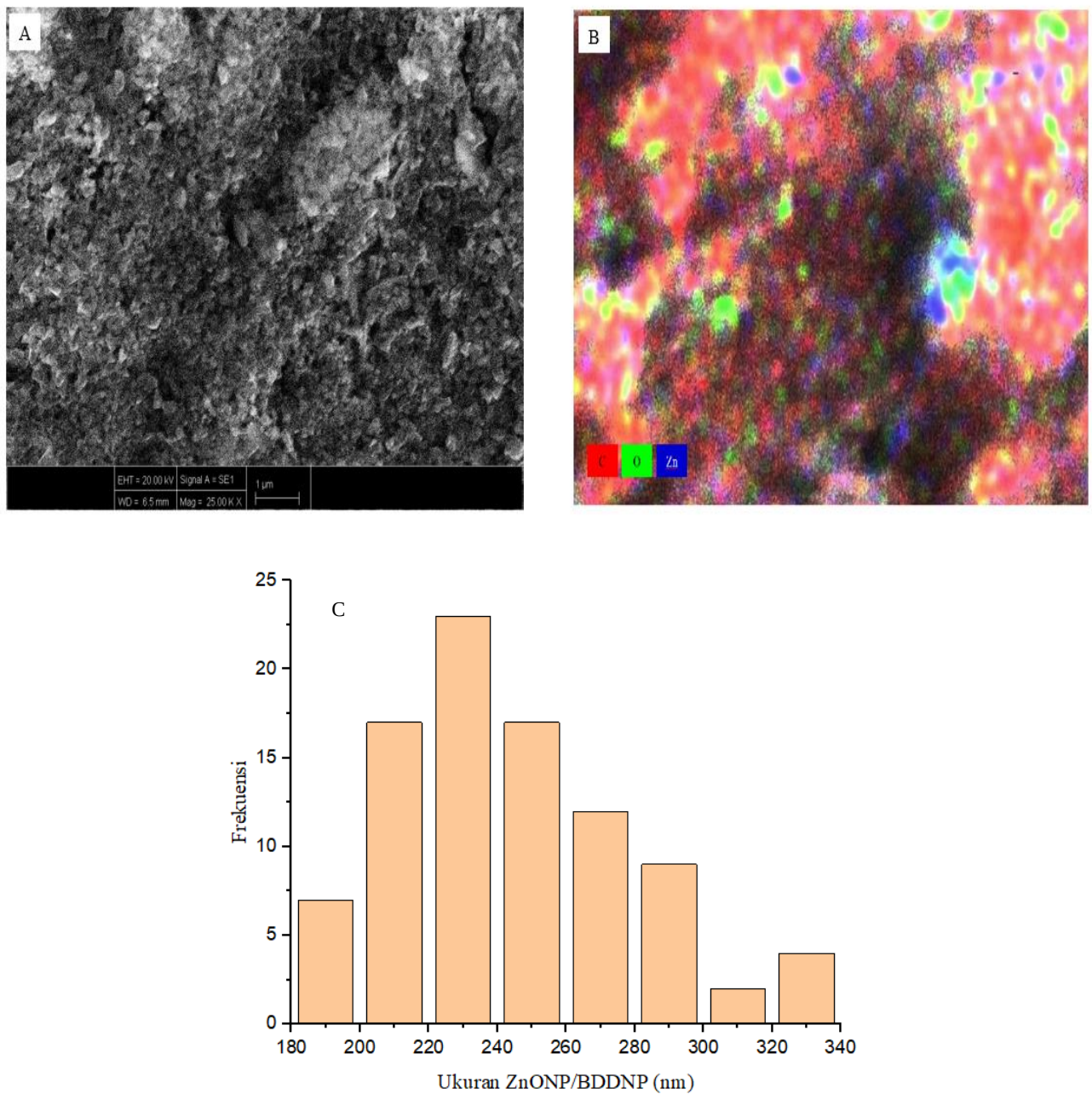
Gambar 4.3 (a) Karakterisasi BDDNP/GC menggunakan SEM pada perbesaran 25.000x, (b) Mapping tiap unsur elektroda BDDNP/GC, (c) Histogram sebaran ukuran BDDNP pada permukaan elektroda GC

4.3.3 Karakterisasi elektroda ZnONP/BDDNP/GC

Elektroda ZnONP/BDDNP/GC dikarakterisasi menggunakan SEM-EDX untuk mengetahui topografi permukaan dan unsur yang terdapat pada elektroda. Gambar 4.4 (a) menunjukkan hasil SEM dari elektroda ZnONP/BDDNP/GC dengan perbesaran 25.000 kali, terlihat bahwa deposisi ZnONP/BDDNP pada permukaan elektroda GC berhasil dilakukan dan tersebar secara homogen. Gambar 4.4 (b) menunjukkan hasil mapping EDX pada ZnONP/BDDNP/GC, terlihat titik biru yang mengindikasikan adanya nanopartikel ZnO pada elektroda. Bentuk nanopartikel ZnO yang menempel pada permukaan elektroda cukup homogen tetapi ada satu titik spot yang lebih besar dari titik spot biru lainnya. Hal ini disebabkan karena ZnO mudah terjadi aglomerasi kembali sehingga ukuran nanopartikel menjadi cenderung lebih besar dan tidak stabil (Yunita *et al.*, 2020). Berdasarkan pengolahan data analisis SEM menggunakan *software* ImageJ maka dapat diketahui ZnONP/BDDNP memiliki struktur nano dengan rata-rata ukuran partikel 235,50 nm. Histogram ukuran ZnONP/BDDNP pada permukaan elektroda GC dapat dilihat pada Gambar 4.4 (c). Analisis presentase unsur dalam sampel dilakukan menggunakan instrumen EDX. Dari hasil EDX pada Tabel 4.3 dapat dilihat bahwa unsur yang terkandung adalah karbon, oksigen, dan seng berturut-turut sebesar 85,90%, 11,15%, dan 2,95%.

Tabel 4.3 Hasil EDX pelapisan ZnONP/BDDNP pada elektroda GC

Carbon	Oksigen	Seng
<i>Weight %</i>	<i>Weight %</i>	<i>Weight %</i>
85,90	11,15	2,95



Gambar 4.4 (a) Karakterisasi ZnONP/BDDNP/GC menggunakan SEM pada perbesaran 25.000x, (b) Mapping tiap unsur elektroda ZnONP/BDDNP/GC, (c) Histogram sebaran ukuran ZnONP/BDDNP pada permukaan elektroda GC

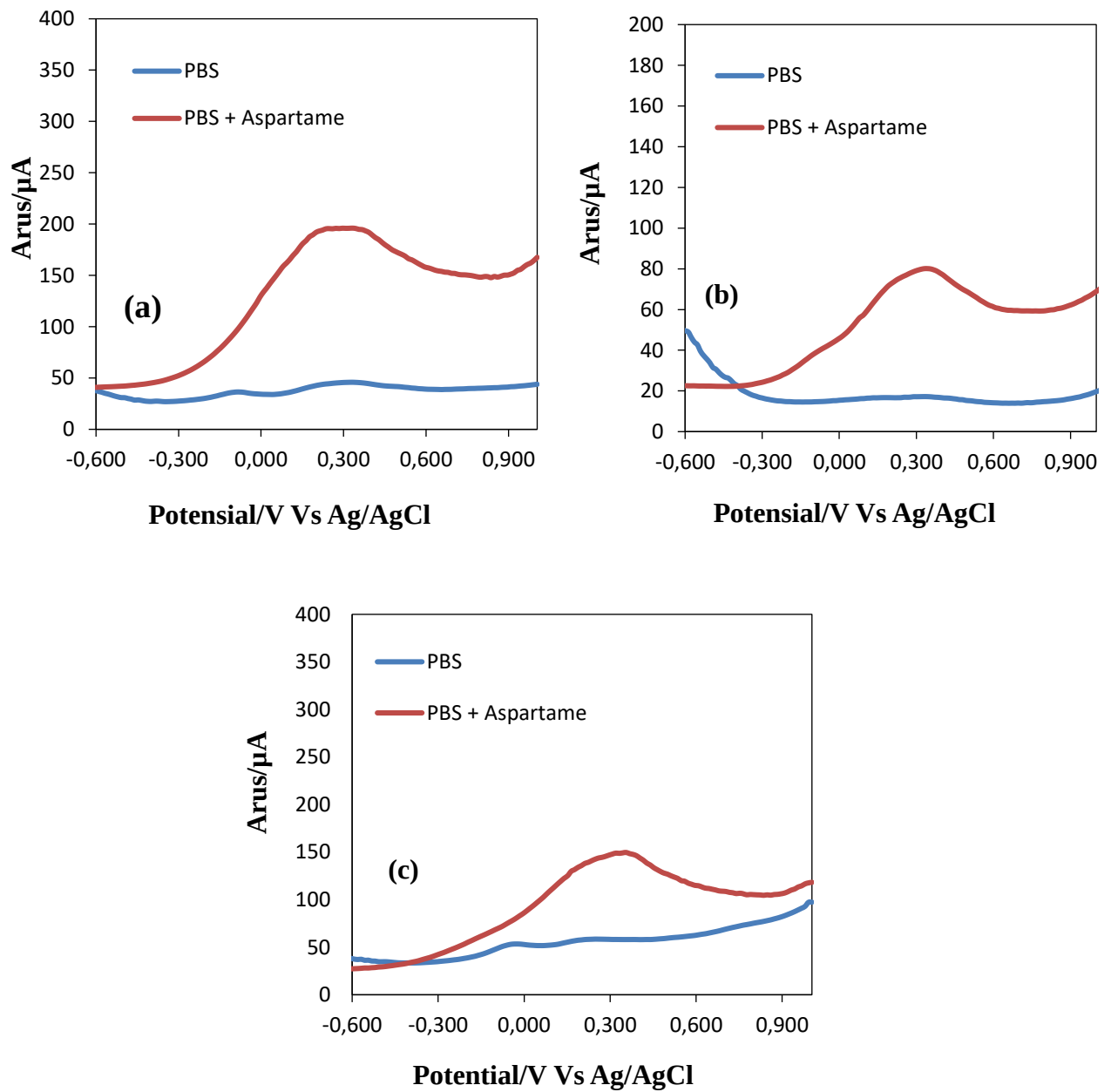
4.4 Penentuan parameter elektrokimia

4.4.1 Penentuan *signal per background*

Pengukuran *signal per background* dilakukan untuk mengetahui arus background dari setiap elektroda yang digunakan, sehingga dapat diketahui jarak antara arus blanko dengan arus konsentrasi terkecil. Penentuan aspartam dicatat melalui jendela potensial dari -1,0 V hingga 1,0 V dengan membandingkan penggunaan elektroda BDDNP/GC, ZnONP/BDDNP/GC dan *bare GC*. Aspartam menunjukkan potensial puncak anodik dan arus puncak sebesar 0,32 V dan 195,9093 μA pada elektroda BDDNP/GC, potensial puncak anodik dan arus puncak pada elektroda ZnONP/BDDNP/GC diperoleh sebesar 0,3440 V dan 80,0981 μA , lalu untuk *bare GC* potensial puncak anodik dan arus puncak diperoleh sebesar 0,32 V dan 148,9711 μA . Penentuan *sinyal per background* pada masing-masing elektroda ditunjukkan pada Tabel 4.4. Hasilnya adalah elektroda dengan penambahan nanopartikel logam yang dimodifikasi dengan ZnO nanopartikel memiliki *signal per background* lebih besar dibandingkan tanpa penambahan nanopartikel. Hal ini disebabkan karena penggunaan bahan nanopartikel yang memiliki sifat katalitik dan dapat memperluas sensitifitas dari pengukuran yang dilakukan. Dengan demikian, elektroda ZnONP/BDDNP/GC dapat menghasilkan sensitivitas yang lebih tinggi terhadap konsentrasi kecil dibandingkan elektroda BDDNP/GC dan *bare GC*. Grafik penentuan signal per background tiap elektroda ditunjukkan pada Gambar 4.5.

Tabel 4.4 *Signal per background* masing-masing elektroda

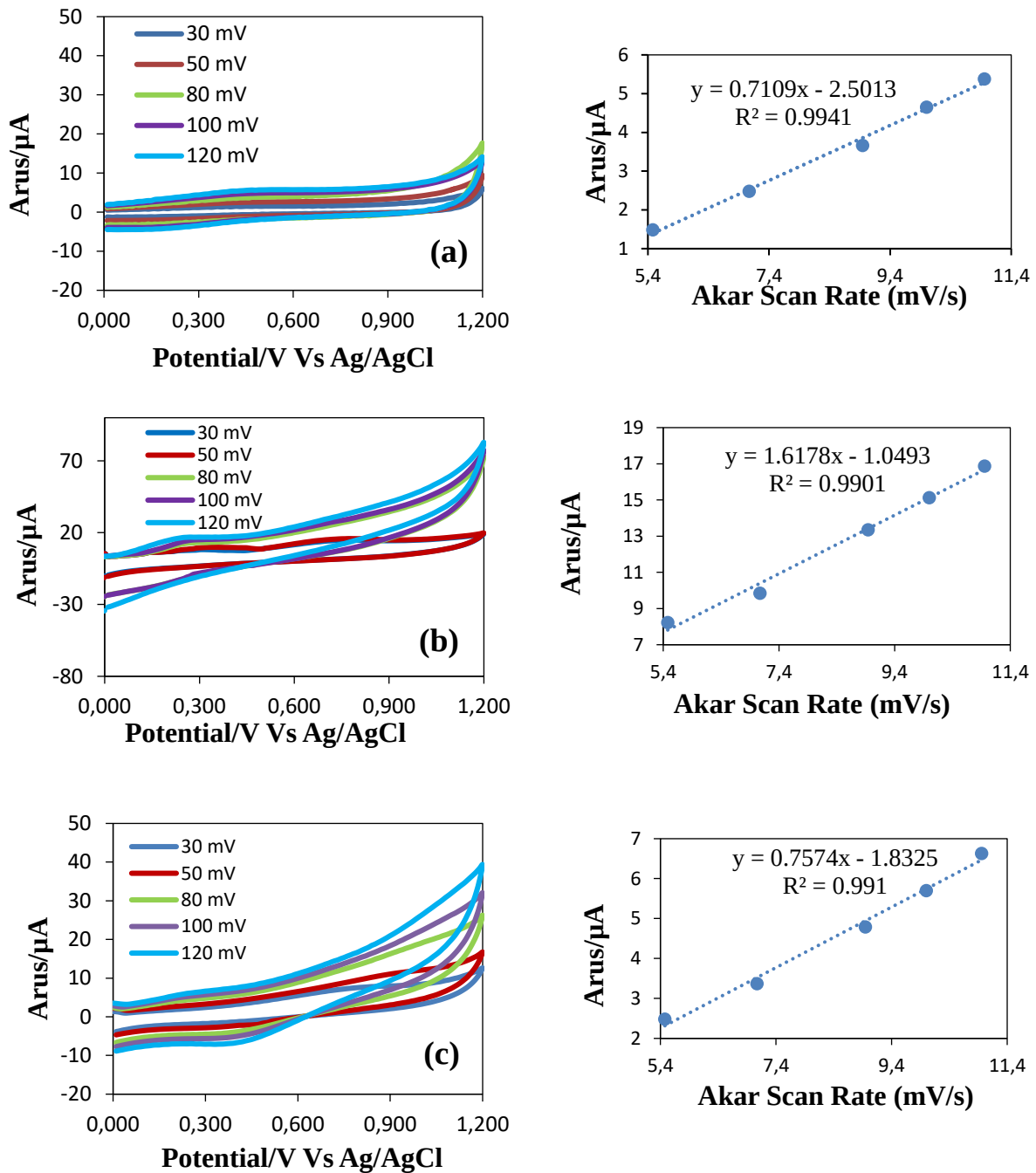
Elektroda	Arus blanko	Arus sampel	S/B
BDDNP/GC	45.85	197,41	4.30
ZnONP/BDDNP/GC	17.22	80,01	4,65
<i>Bare GC</i>	58.16	148,97	2,56



Gambar 4.5 Kurva voltammogram pada penentuan *signal per background* pengukuran aspartam menggunakan (a) elektroda BDDNP/GC (b) elektroda ZnONP/BDDNP/GC (c) elektroda *glassy carbon*.

4.4.2 Penentuan *scan rate*

Penentuan *scan rate* optimum dilakukan untuk mengetahui *scan rate* terbaik sehingga arus puncak yang dihasilkan adalah arus puncak dari seluruh analit/sampel yang terdeposisi di permukaan elektroda. Penentuan *scan rate* pada elektroda BDDNP/GC, ZnONP/BDDNP/GC dan *bare GC* dilakukan dengan cara pengukuran sampel aspartam 60 μM pada berbagai variasi *scan rate* yang telah ditentukan, yakni 30 mV/s, 50 mV/s, 80 mV/s, 100 mV/s, dan 120 mV/s menggunakan rentang arus -1,0 V – 1,2 V (vs Ag/AgCl) dengan metode *cyclic voltammetri*. Hasil penentuan *scan rate* pada ketiga elektroda menunjukkan bahwa arus puncak aspartam meningkat secara linier seiring dengan meningkatnya *scan rate*. Semakin tinggi *scan rate* maka semakin tinggi pula arus puncak yang dihasilkan. *Scan rate* yang tinggi menyebabkan lapisan difusi yang terbentuk akan tipis sehingga transfer elektron di sekitar permukaan elektroda kerja berlangsung dengan baik. Namun, jika *scan rate* terlalu tinggi maka lapisan difusi yang terbentuk di sekitar permukaan elektroda terlalu tipis sehingga transfer elektron tidak berlangsung dengan baik dan analit tidak teroksidasi keseluruhan. Sebaliknya, apabila kecepatan *scan rate* terlalu kecil akan membuat lapisan difusi terlalu tebal sehingga transfer elektron menjadi terhambat arus yang dihasilkan pun tidak sempurna. *Scan rate* optimum yang digunakan pada pengukuran terdapat pada 120 mV/s. Peningkatan linier seiring dengan meningkatnya akar kuadrat dari *scan rate* dan arus menunjukkan proses *diffusion-control*. Sehingga dapat disimpulkan bahwa proses oksidasi aspartam mengalami proses *diffusion control*. Hasil dari voltammogram penentuan *scan rate* setiap elektroda ditunjukkan pada Gambar 4.6.

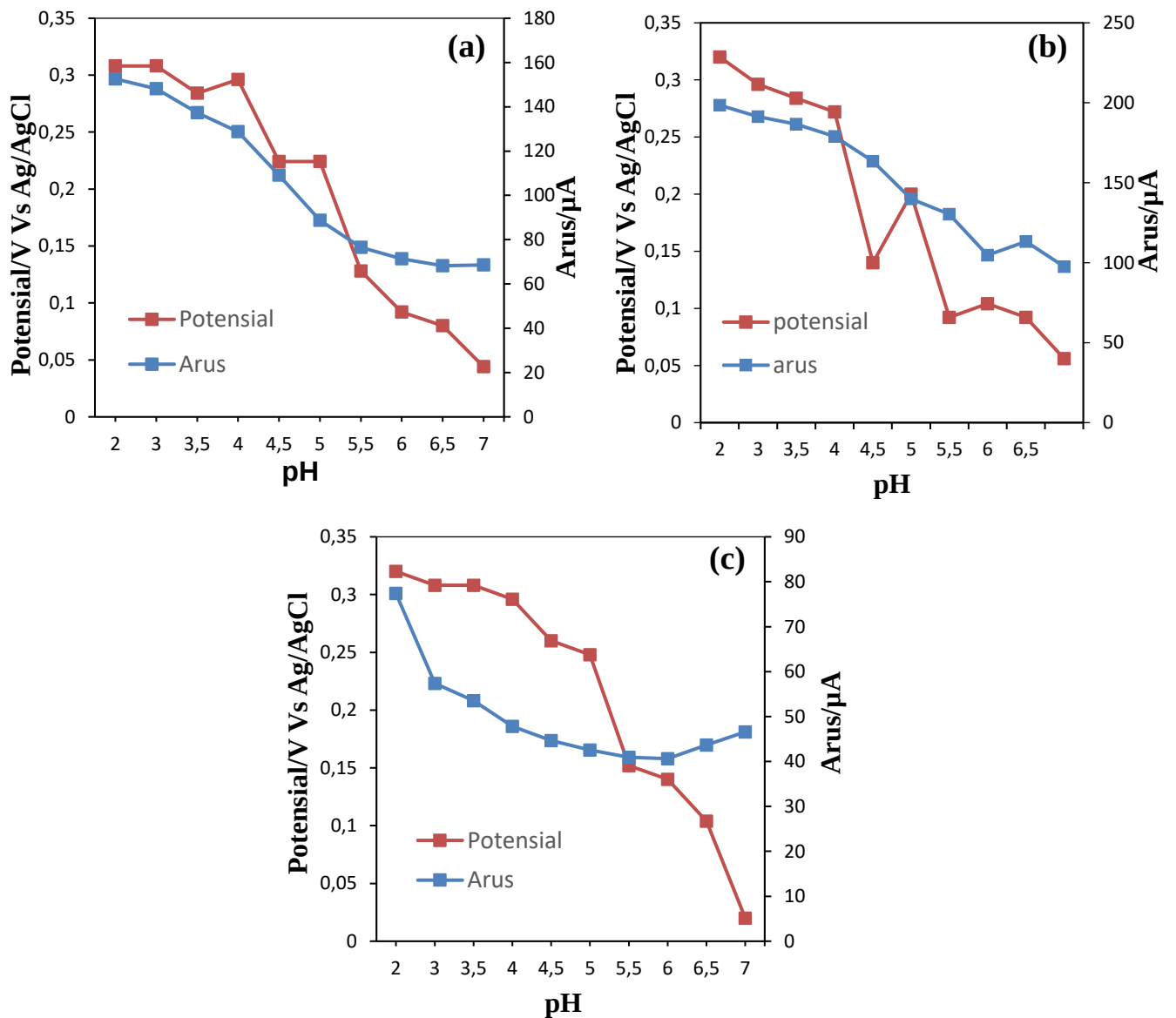


Gambar 4.6 Kurva voltammogram dan kurva hubungan arus vs akar scan rate pada uji variasi scan rate pengukuran aspartam menggunakan (a) elektroda *glassy carbon* (b) elektroda BDDNP/GC (c) elektroda ZnONP/BDDNP/GC

4.4.3 Penentuan pH optimum

Penentuan variasi pH dilakukan menggunakan elektroda *bare GC*, BDDNP/GC, dan ZnONP/BDDNP/GC. Tujuan pengukuran variasi pH adalah untuk mengetahui kondisi pH yang optimal pada aspartam sehingga dapat

memberikan respon arus yang tinggi untuk pengukuran dari setiap elektroda yang digunakan. Dalam penelitian ini, pengaruh pH pada pengukuran aspartam dipelajari antara pH 2,0; 3; 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5; 6; 6,5; 7. Pengukuran dilakukan menggunakan rentang arus -1,0 V - 1,0 V, amplitudo 0,012 V, frekuensi 50 Hz, dan step potential 0,1 V. Hasil penentuan variasi pH pada ketiga elektroda menunjukkan terjadinya kenaikan puncak *peak* arus optimum aspartam secara linier seiring dengan penurunan pH. pH akan mengalami kenaikan puncak *peak* arus optimum pada kondisi pH asam. Hal ini disebabkan karena aspartam memiliki gugus karboksilat pada bagian asam aspartat yang memiliki nilai $pK_a=3,1$. Semakin rendah pK_a maka semakin kuat asam dan semakin besar kemampuan untuk mendonasikan proton dalam air. Karena P_k dari gugus karboksilat yang rendah, hal tersebut menyebabkan aspartam optimum pada pH asam. Rentang yang digunakan untuk variasi pH dilakukan pada pH 2,0 – 7,0 karena elektroda *glassy carbon* dapat rusak pada tingkat pH yang sangat rendah. Oleh karena itu tingkat pH di bawah 2,0 tidak dipelajari. Hasil penelitian menunjukkan pH memiliki pengaruh terhadap tinggi rendahnya arus puncak yang dihasilkan dalam pengukuran aspartam. Hal ini dapat dilihat dari perbedaan arus puncak yang dihasilkan pada pengukuran masing-masing tingkat pH. pH optimal pada pengukuran aspartam ditentukan pada pH 2,0 karena memberikan respon arus puncak yang lebih tinggi daripada tingkat pH lainnya. Perbedaan nilai arus puncak *peak* yang terukur disebabkan oleh banyaknya molekul aspartam yang terukur pada permukaan elektroda. Semakin tinggi nilai arus puncak, semakin besar jumlah molekul analit yang terukur pada permukaan elektroda dan semakin cepat proses transfer elektron. Jadi semakin rendah pH, arus puncak aspartam akan semakin bergeser ke kanan (menuju potensial yang lebih positif) dan semakin tinggi pH arus puncak akan bergeser ke sebelah kiri (menuju potensial negatif). Hasil dari penentuan variasi pH pada pengukuran aspartam menggunakan elektroda *bare GC*, BDDNP/GC, dan ZnONP/BDDNP/GC dapat dilihat pada Gambar 4.7.



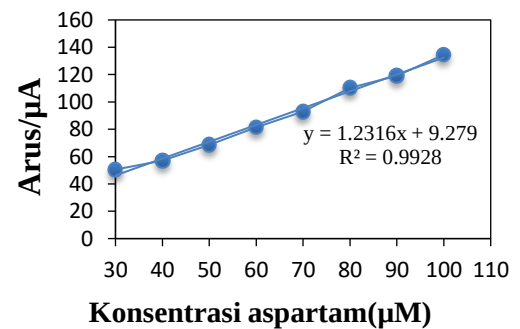
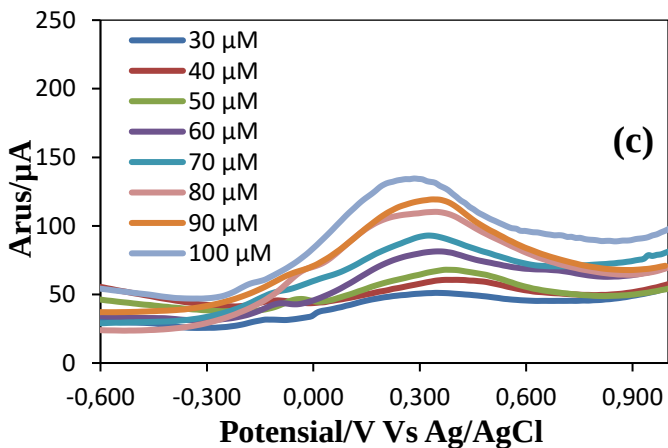
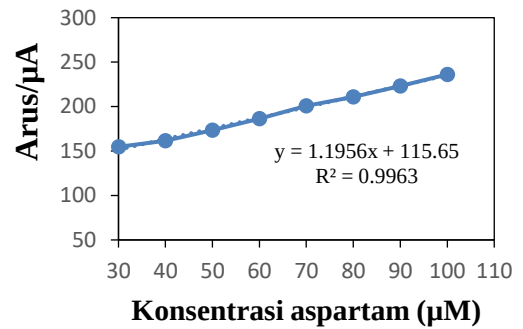
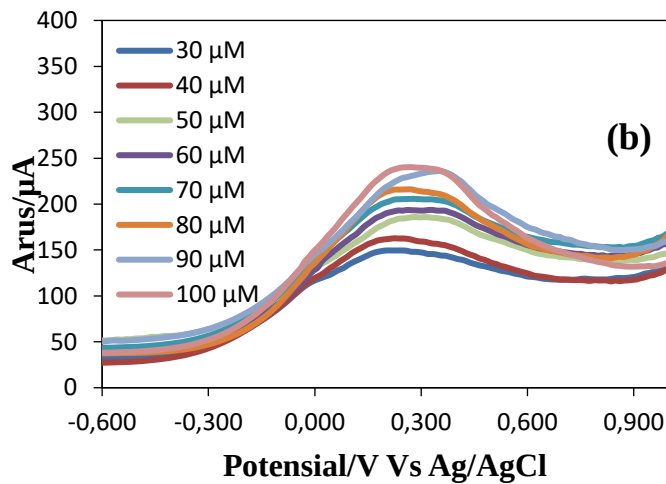
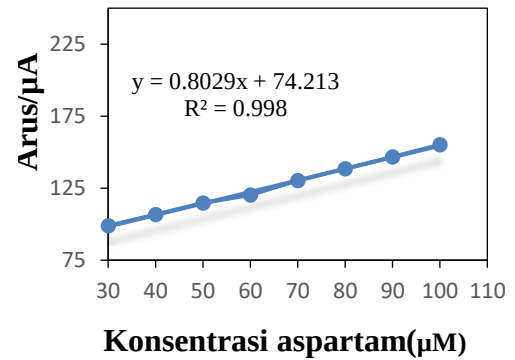
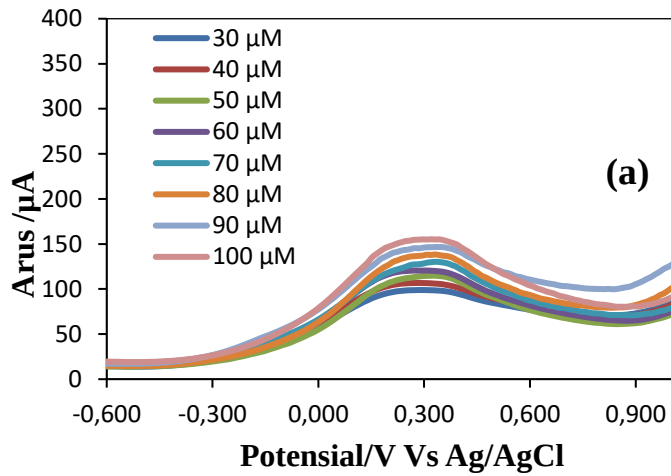
Gambar 4.7 Perubahan potensial puncak dan respons arus sehubungan dengan perubahan pH 0,1 M buffer fosfat pada pengukuran aspartam menggunakan (a) Bare GC, (b) BDDNP/GC, dan (c) ZnONP/BDDNP/GC

4.5 Penentuan parameter validasi

4.5.1 Penentuan linearitas

Pengaruh konsentrasi aspartam dilakukan dengan mengukur sampel aspartam dalam 5 mL larutan buffer fosfat 0,1 M menggunakan metode *square wave voltammetri*. Rentang konsentrasi yang diukur adalah 30 μM sampai 100 μM dan blanko. Arus puncak aspartam meningkat secara linear seiring dengan peningkatan konsentrasi aspartam. Tujuan pengukuran linieritas ini adalah untuk mengetahui kesesuaian dan kelinieritasan metode pengukuran berbagai variasi konsentrasi sampel dari setiap elektroda yang digunakan. Dari pengukuran linearitas didapatkan regresi linear $y = ax + b$, a merupakan slope dari persamaan regresi. Slope akan memberikan gambaran tentang sensitivitas atau kepekaan pengukuran dari metode yang akan divalidasi. Hasil slope dari ketiga elektroda yang digunakan pada penelitian pada elektroda *bare GC*, BDDNP/GC, ZnONP/BDDNP/GC adalah 0,8029, 1,1956, 1,2316 $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$. Hasil tersebut menunjukkan bahwa ZnONP/BDDNP/GC memiliki sensitifitas yang lebih bagus daripada *bare GC* ataupun BDDNP/GC.

Hubungan linearitas yang baik dapat ditunjukkan melalui nilai koefisien relasi (R^2) yang mendekati 1. Hasil penentuan linearitas pada penelitian ini dapat ditunjukkan melalui nilai koefisien relasi (R^2) pada pengukuran aspartam menggunakan elektroda *bare GC*, BDDNP/GC dan ZnONP/BDDNP/GC berturut-turut diperoleh sebesar 0,998, 0,9963, dan 0,9928. Dari hasil penentuan linearitas dapat disimpulkan bahwa kurva kalibrasi dari ketiga elektroda menghasilkan linearitas respon yang baik pada rentang 30-100 μM . Kurva voltammogram dan grafik plot linearitas aspartam menggunakan masing-masing elektroda ditunjukkan pada Gambar 4.8.



Gambar 4.8 Kurva voltammogram dan grafik regresi linier pada uji variasi konsentrasi pengukuran aspartam menggunakan (a) elektroda bare GC (b) elektroda BDDNP/GC (c) ZnONP/BDDNP/GC

4.5.2 Penentuan batas deteksi metode dan batas kuantitasi

Penentuan batas deteksi metode (LOD) dan batas kuantitasi (LOQ) ditentukan pada ketiga elektroda yaitu *bare GC*, BDDNP/GC, dan ZnONP/BDDNP/GC. Penentuan batas deteksi ini bertujuan untuk mengetahui berapa konsentrasi terendah aspartam yang masih dapat terdeteksi pada pengukuran aspartam dengan masing masing elektroda. Sedangkan penentuan batas kuantitasi bertujuan untuk menentukan jumlah analit terkecil dalam sampel yang masih dapat diukur dengan akurat dan presisi oleh alat/instrument. Penentuan batas deteksi dan batas kuantitasi pada pengukuran aspartam menggunakan elektroda *bare GC*, BDDNP/GC dan ZnONP/BDDNP/GC dilakukan dengan cara pengukuran beberapa kali dari berbagai variasi konsentrasi sampel aspartam dan blanko yang memberikan respon arus secara linear. Pengukuran masing-masing konsentrasi diulang sebanyak 3 kali untuk mendapatkan arus rata-rata. Batas deteksi metode dan batas deteksi kuantitasi ditentukan dari nilai respon arus rata-rata yang dihasilkan elektroda *bare GC*, BDDNP/GC dan ZnONP/BDDNP/GC terhadap konsentrasi. Hasil dari perhitungan didapatkan nilai batas deteksi untuk pengukuran aspartam dengan menggunakan elektroda *bare GC*, BDDNP/GC dan ZnONP/BDDNP/GC berturut-turut diperoleh sebesar 3,66, 1,86, dan 0,07 μM . Sedangkan batas kuantitasi untuk pengukuran aspartam dengan menggunakan elektroda *bare GC*, BDDNP/GC dan ZnONP/BDDNP/GC berturut-turut diperoleh sebesar 7,07, 6,16, 0,25 μM . Metode voltammetri dapat mendeteksi keberadaan aspartam dalam sampel apabila yang terkandung melebihi dari batas deteksi yang disebutkan diatas. Kandungan aspartam pada minuman ringan rata-rata sebesar 40-1000 μM (Balgobind *et al.*, 2016), sehingga batas deteksi dari ketiga elektroda dapat mendeteksi aspartam pada minuman ringan dengan baik. Data perhitungan batas deteksi terdapat pada lampiran 5. Analisis aspartam menggunakan berbagai macam elektroda kerja yang dimodifikasi telah dikembangkan oleh beberapa peneliti sebelumnya, data nilai batas deteksi yang diperoleh dapat dilihat pada Tabel 4.5.

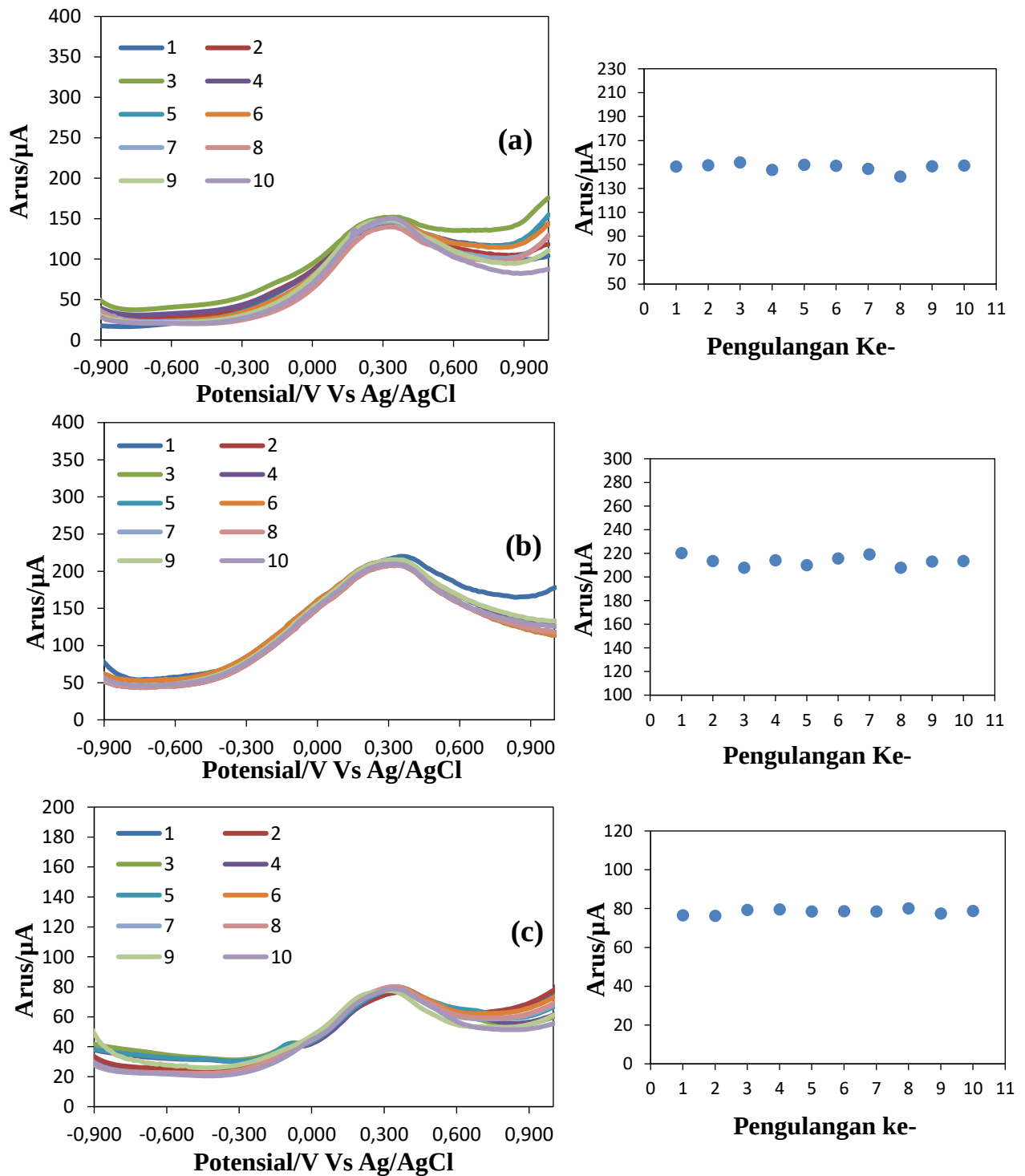
Tabel 4.5 Perbandingan batas deteksi pengukuran aspartam pada berbagai jenis elektroda.

Metode	Elektroda	Rentang konsentrasi (μM)	LOD (μM)	Pustaka
DPV	ZnONPs/MWCNTs/GC	12,00-24,00	3,68	(Balgobind <i>et al.</i> , 2016)
SWV	BDD	5,0- 50	0,47	(Medeiros <i>et al.</i> , 2008)
FIA	SPCE/Bienzyme/CoPc	5-600	0,2	(Radulescu <i>et al.</i> , 2014)
DPV	APT-BDD	4,4-110	1,6	(Deroco <i>et al.</i> , 2015)
SWV	ZnONP/BDDNP/GC	30-100	0,07	Penelitian ini
SWV	BDDNP/GC	30-100	1,86	Penelitian ini
SWV	<i>Bare GC</i>	30-100	3,66	Penelitian ini

Berdasarkan data perbandingan batas deteksi metode pada pengukuran aspartam di atas, dapat disimpulkan bahwa analisis aspartam menggunakan elektroda ZnONP/BDDNP/GC memiliki nilai batas deteksi yang rendah daripada penggunaan elektroda kerja lainnya. Hal ini menandakan bahwa elektroda ZnONP/BDDNP/GC memiliki sensitivitas yang sangat bagus pada pengukuran aspartam.

4.5.3 Penentuan presisi

Penentuan presisi dilakukan menggunakan elektroda *bare GC*, BDDNP/GC, dan ZnONP/BDDNP/GC. Tujuan dari penentuan presisi adalah untuk mengetahui ukuran kedekatan antara serangkaian hasil analisis yang diperoleh dari beberapa kali pengukuran pada sampel yang sama. Penentuan presisi elektroda *bare GC*, BDDNP/GC dan ZnONP/BDDNP/GC dilakukan menggunakan sampel aspartam dengan konsentrasi 60 μM serta menggunakan metode *square wave voltammetry*. Pengukuran sampel aspartam menggunakan rentang arus -1,0 V - 1,0 V, amplitudo 0,012 V, frekuensi 50 Hz dan step potensial 0,1 V dengan pengulangan sebanyak 10 kali. Data yang diperoleh kemudian dihitung untuk mendapatkan nilai %RSD dari ketiga elektroda. Dari hasil perhitungan didapatkan %RSD pada elektroda *bare GC*, BDDNP/GC, dan ZnONP/BDDNP/GC berturut-turut sebesar 2,20%, 1,96%, 1,60%. Dari nilai %RSD yang diperoleh dapat dilihat bahwa pengukuran menggunakan elektroda ZnONP/BDDNP/GC memiliki presisi yang cukup bagus. Hal tersebut didukung oleh proses deposisi ZnONP/BDDNP pada permukaan elektroda GC yang baik, sehingga memberikan kemungkinan hasil pengulangan yang baik juga. Kurva voltammogram dan grafik regresi linier pada penentuan presisi pada pengukuran aspartame menggunakan setiap elektroda ditunjukkan pada Gambar 4.9.



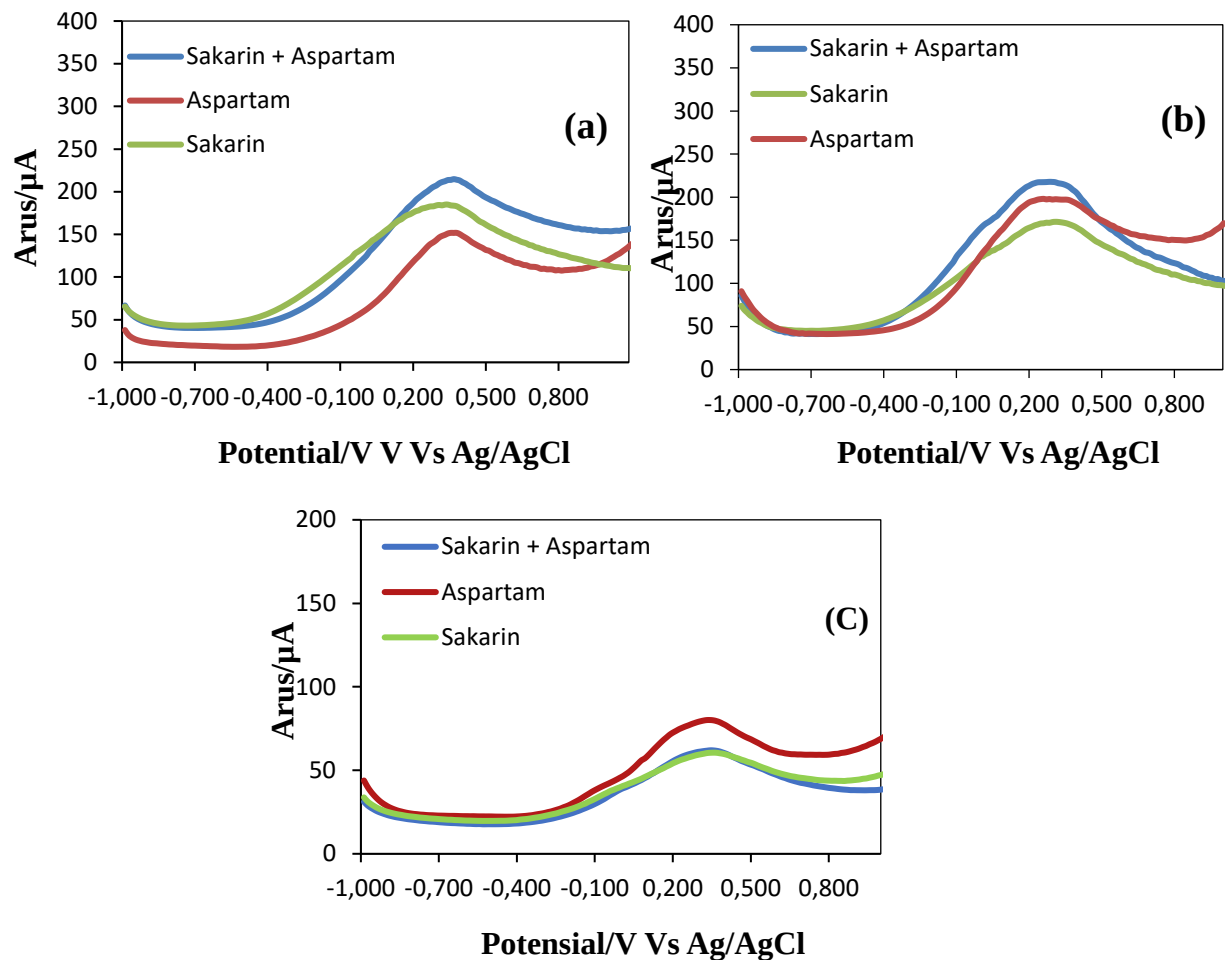
Gambar 4.9 Kurva voltammogram dan grafik regresi linier pada penentuan presisi pada pengukuran aspartame menggunakan (a) elektroda bare GC, (b) elektroda BDDNP/GC, (c) elektroda ZnONP/BDDNP/GC

4.5.4 Penentuan selektifitas

Penentuan selektifitas dilakukan menggunakan elektroda *bare GC*, BDDNP/GC dan ZnONP/BDDNP/GC. Tujuan dari pengukuran selektifitas ini adalah untuk mengetahui kemampuan suatu metode yang hanya mengukur zat tertentu saja secara cermat dan seksama dengan adanya komponen lain yang mungkin ada dalam matriks sampel. Penentuan selektifitas pada pengukuran dilakukan menggunakan beberapa larutan pengganggu yang berpotensi berada bersama larutan aspartam pada sampel sebenarnya yaitu sakarin, neotam dan D-glukosa.

4.5.4.1 Penambahan sakarin

Penentuan selektifitas dengan penambahan sakarin dilakukan pada pengukuran aspartam menggunakan elektroda *bare GC*, BDDNP/GC dan ZnONP/BDDNP/GC. Pengukuran dilakukan dengan rentang arus -1,0 V - 1,0 V, amplitudo 0,05 V, frekuensi 50 Hz dan step potensial 0,1 V. Pengukuran dilakukan dengan cara mengukur 60 μ M sampel aspartam dalam 5 mL larutan buffer fosfat 0,1 M menggunakan metode *square wave voltammetry* kemudian ditambahkan larutan sakarin 60 μ M. Pada Gambar 4.10 menunjukkan hasil uji selektifitas yang dilakukan pada ketiga elektroda. Tabel 4.6 menunjukkan hasil potensial yang dihasilkan oleh larutan pengganggu memiliki jarak yang tidak terlalu jauh dengan potensial oksidasi aspartam. Hal tersebut dapat dikarenakan sakarin bersifat elektrolit dan memiliki gugus fungsi yang sama dengan aspartam yaitu gugus fungsi amida. Sehingga hal tersebut dapat menyebabkan penggunaan elektroda *bare GC*, BDDNP/GC dan ZnONP/BDDNP/GC tidak cukup selektif pada pengukuran aspartam dengan keberadaan sakarin dalam larutan yang dianalisis.

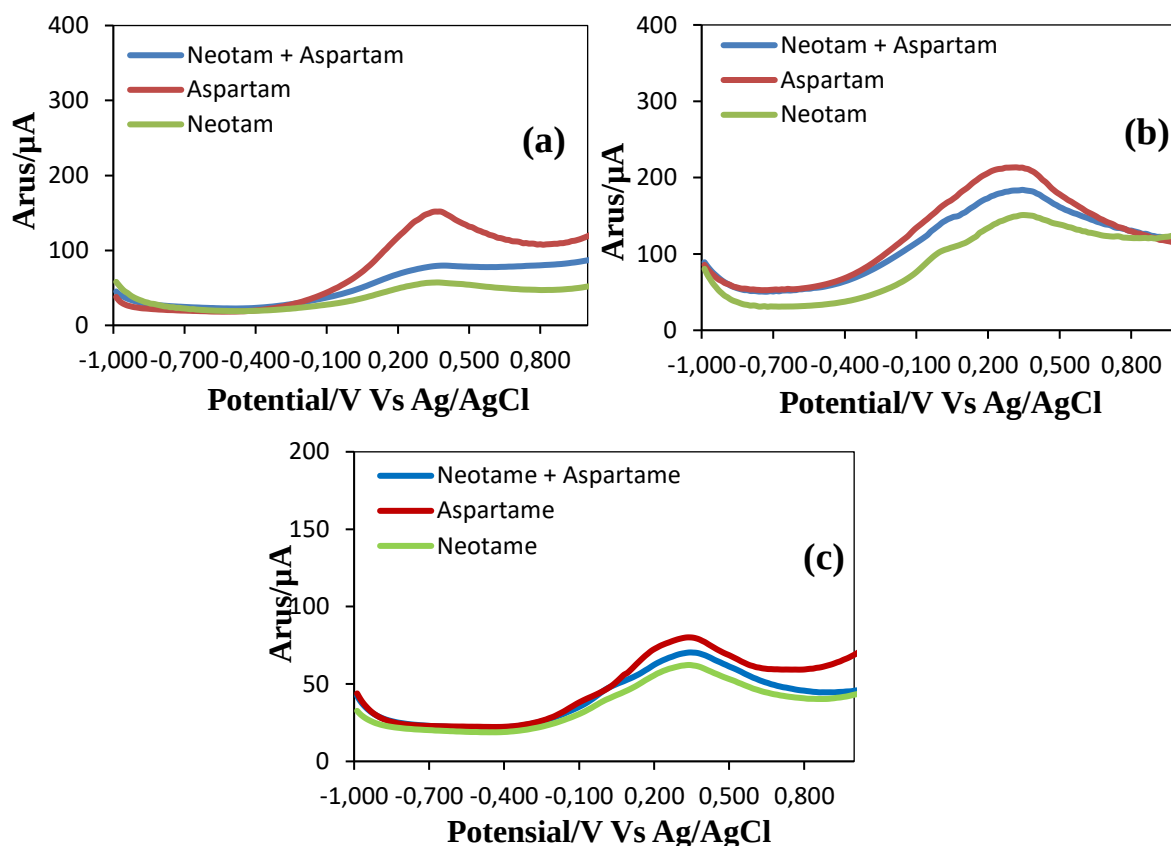


Gambar 4.10 Kurva voltammogram pada uji selektivitas dengan penambahan larutan sakarin pada pengukuran aspartam menggunakan (a) bare GC (b) BDDNP/GC (c) ZnONP/BDDNP/GC

4.5.4.2 Penambahan neotam

Penentuan selektifitas dengan penambahan neotam dilakukan pada pengukuran aspartam menggunakan elektroda bare GC, BDDNP/GC dan ZnONP/BDDNP/GC. Pengukuran dilakukan dengan rentang arus -1,0 V – 1,0 V, amplitudo 0,05 V, frekuensi 50 Hz dan step potensial 0,1 V. Pengukuran dilakukan dengan cara mengukur 60 μM sampel aspartam dalam 5 mL larutan buffer fosfat 0,1 M menggunakan metode *square wave voltammetry* kemudian ditambahkan larutan neotam 60 μM. Pada Gambar 4.11 menunjukkan hasil uji selektifitas yang dilakukan pada ketiga elektroda. Tabel 4.6 menunjukkan hasil potensial yang dihasilkan oleh larutan pengganggu memiliki jarak yang tidak terlalu jauh dengan potensial oksidasi aspartam. Hal tersebut dapat dikarenakan neotam bersifat

elektrolit dan memiliki gugus fungsi yang sama dengan aspartam yaitu gugus fungsi amida. Sehingga hal tersebut dapat menyebabkan penggunaan elektroda *bare* GC, BDDNP/GC dan ZnONP/BDDNP/GC tidak cukup selektif pada pengukuran aspartam dengan keberadaan neotam dalam larutan yang dianalisis.

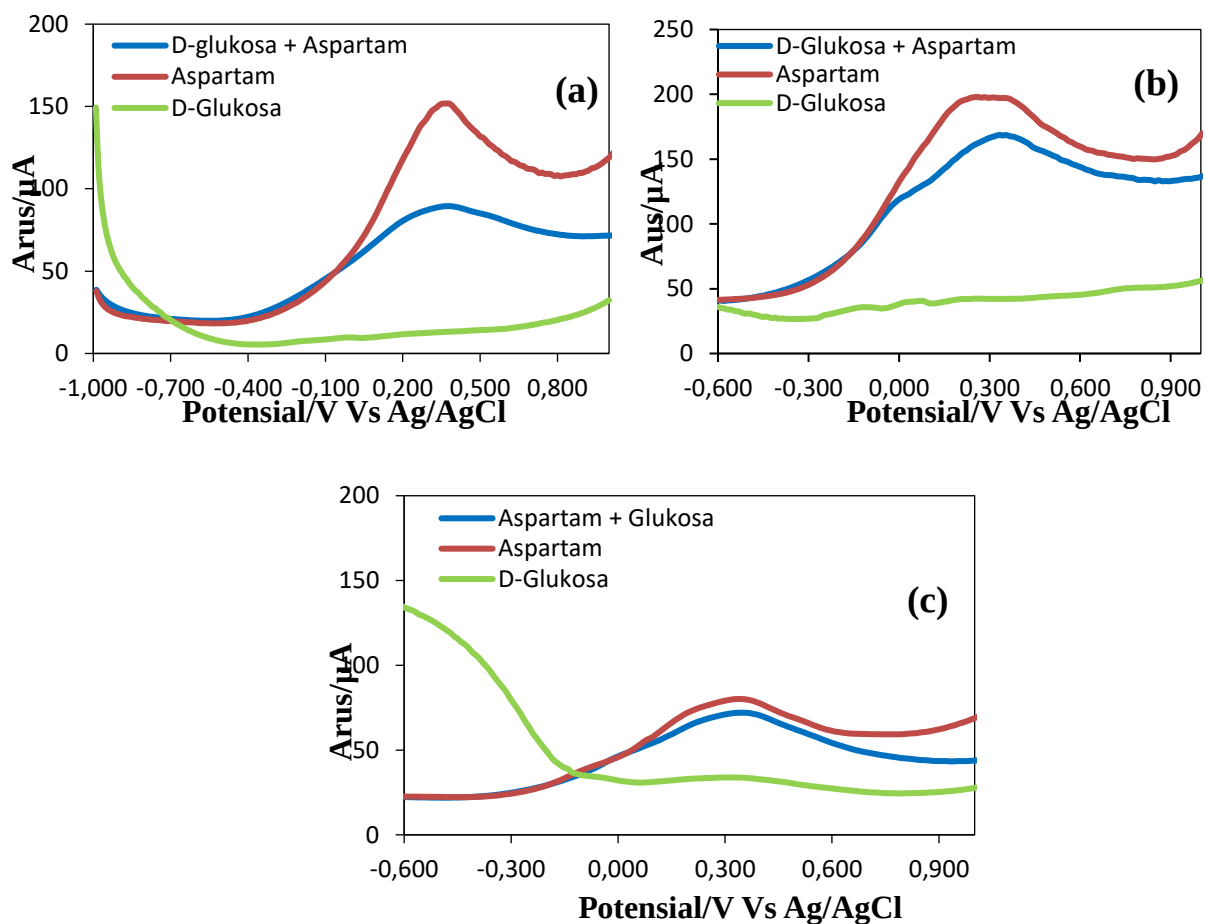


Gambar 4.11 Kurva voltammogram pada uji selektivitas dengan penambahan larutan neotam pada pengukuran aspartam menggunakan (a) *bare* GC (b) BDDNP/GC (c) ZnONP/BDDNP/GC

4.5.4.3 Penambahan D-glukosa

Penentuan selektifitas dengan penambahan D-glukosa dilakukan pada pengukuran aspartam menggunakan elektroda *bare* GC, BDDNP/GC dan ZnONP/BDDNP/GC. Pengukuran dilakukan dengan rentang arus -1,0 V – 1,0 V, amplitudo 0,05 V, frekuensi 50 Hz dan step potensial 0,1 V. Pengukuran dilakukan dengan cara mengukur 60 μ M sampel aspartam dalam 5 mL larutan buffer fosfat 0,1 M menggunakan metode *square wave voltammetry* kemudian ditambahkan larutan D-glukosa 60 μ M. Pada Gambar 4.12 menunjukkan hasil uji selektifitas

yang dilakukan pada ketiga elektroda. Tabel 4.6 menunjukkan hasil bahwa tidak ada puncak arus yang terdeteksi pada larutan D-glukosa. Hal ini karena sifat dari D-glukosa tidak dapat berdisosiasi di dalam larutan menjadi ion dan menyebabkan glukosa bersifat cenderung non elektrolit. *Peak* puncak yang terdeteksi hanya *peak* puncak dari larutan aspartam saja. Sehingga dapat disimpulkan bahwa penggunaan elektroda *bare GC*, BDDNP/GC dan ZnONP/BDDNP/GC cukup selektif pada pengukuran aspartam dengan keberadaan D-glukosa dalam larutan



Gambar 4.12 Kurva voltammogram pada uji selektivitas dengan penambahan larutan D-glukosa pada pengukuran aspartam menggunakan (a) *bare GC* (b) BDDNP/GC (c) ZnONP/BDDNP/GC

Tabel 4.6 Perbedaan arus dan potensial aspartam dengan kehadiran larutan pengganggu

Elektroda	Arus			Potensial				
	Asparta m	Larutan pengganggu	Selisih arus	Asparta m	Larutan pengganggu	Selisih Potensi al		
ZnONP /BDDNP/G C	80,09	Sakarin	60,5	19,44	0,34	Sakarin	0,36	0,02
	80,09	Neotam	62,26	17,83	0,34	Neotam	0,34	0,01
	80,10	D- Glukosa	0	80,10	0,34	D- Glukosa	0	0,3
BDDNP/G c	197,41	Sakarin	217,7 8	20,37	0,32	Sakarin	0,28	0,04
	197,41	Neotam	183,9 7	13,44	0,32	Neotam	0,34	0,02
	197,41	D- Glukosa	0	197,41	0,32	D- Glukosa	0	0,34
Bare Gc	151,78	Sakarin	214,7 8	63	0,35	Sakarin	0,36	0,01
	151,78	Neotam	79,73	72,05	0,35	Neotam	0,39	0,04
	151,79	D- Glukosa	0	151,79	0,35	D- Glukosa	0	0,35

4.5.5 Penentuan aspartam pada sampel sebenarnya

Penentuan aspartam pada sampel sebenarnya dilakukan pada minuman ringan yang dijual di lokal supermarket menggunakan elektroda *bare GC*, BDDNP/GC, dan ZnONP/BDDNP/GC. Minuman ringan yang digunakan adalah *coca cola zero sugar*, *adem sari*, dan *pop ice*. Pengukuran dilakukan dengan cara menambahkan aspartam 60 μM ke dalam sampel minuman dalam 5 mL larutan buffer fosfat 0,1 M menggunakan metode *square wave voltammetry* dengan rentang arus -1,0 V - 1,0 V, amplitudo 0,05 V, frekuensi 50 Hz dan step potensial 0,012 V. Sinyal yang diperoleh dari sampel dicatat dan konsentrasi aspartam dihitung dengan menggunakan grafik kalibrasi. Setiap analisis sampel dilakukan sebanyak tiga kali dari hasil analisa menggunakan ketiga elektroda. Hasil perolehan uji *%recovery* ditunjukkan pada Tabel 4.6.

Tabel 4.7 Analisis aspartam pada minuman ringan

Elektroda	Sampel	Konsentrasi yang ditambahkan (μM)	Konsentrasi yang ditemukan (μM)	% Recovery	% RSD
ZnONP/BDDNP/GC	<i>Pop ice</i>	60	54,68	91,14	0,48
	Adem Sari	60	65,60	109,33	0,83
	<i>Coca cola zero sugar</i>	60	55,89	93,16	4,83
BDDNP/GC	<i>Pop ice</i>	60	51,94	86,60	2,28
	Adem Sari	60	53,67	89,46	1,65
	<i>Coca cola zero sugar</i>	60	54,48	90,79	1,40
Bare GC	<i>Pop ice</i>	60	50,98	84,98	2,74
	Adem Sari	60	50,45	84,08	2,11
	<i>Coca cola zero sugar</i>	60	52,16	86,92	1,80

Berdasarkan Tabel 4.7 menunjukkan hasil penentuan uji recovery aspartam bahwa %recovery pengukuran yang dihasilkan oleh elektroda *bare GC*, BDDNP/GC, dan ZnONP/BDDNP/GC pada sampel *pop ice* berturut-turut diperoleh sebesar 84,98%, 86,60%, 91,14% dengan perolehan %RSD sebesar 2,74%, 2,28%, 0,48%. Untuk pengukuran pada sampel adem sari % Recovery yang didapat pada elektroda *bare GC*, BDDNP/GC, ZnONP/BDDNP/GC berturut-turut diperoleh sebesar 84,08%, 89,46%, 109,33% dengan perolehan %RSD sebesar 2,11%, 1,65%, 0,83%. Sedangkan pengukuran uji %recovery pada sampel *coca cola zero sugar* menggunakan elektroda *bare GC*, BDDNP/GC, ZnONP/BDDNP/GC berturut-turut diperoleh sebesar 86,92%, 90,79%, 93,16% dengan perolehan %RSD sebesar 1,80%, 1,40%, 4,83%. Dari hasil tersebut menunjukkan bahwa penggunaan elektroda ZnONP/BDDNP/GC sebagai elektroda dalam penentuan aspartam pada sampel sebenarnya memiliki tingkat presisi dan nilai %recovery yang bagus serta nilai %RSD dari elektroda

ZnONP/BDDNP/GC merupakan nilai yang paling kecil dari elektroda lain. % *Recovery* yang dihasilkan berada pada rentang 90-110%. Sehingga penggunaan elektroda ZnONP/BDDNP/GC dapat direkomendasikan untuk penentuan aspartam pada minuman ringan.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dan pembahasan yang telah dipaparkan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

5.1 Kesimpulan

1. Aspartam dapat terdeteksi secara maksimal pada elektroda *bare* GC, BDDNP/GC, dan ZnONP/BDDNP/GC dalam analisis menggunakan metode *square wave voltammetri* pada pH optimum 2 dan *scan rate* optimum 120 mV/s. Elektroda *bare* GC, BDDNP/GC, dan ZnONP/BDDNP/GC memiliki nilai S/B berturut-turut sebesar 2,56, 4,30 dan 4,65. Hal tersebut menunjukkan bahwa elektroda ZnONP/BDDNP memiliki sensitivitas yang bagus daripada *bare* GC dan BDDNP//GC.
2. Hasil pengukuran parameter validasi metode analisis aspartam dengan elektroda *bare* GC diperoleh linearitas 0,998, batas deteksi dan batas kuantitasi sebesar 3,66 μM dan 7,07 μM , %RSD sebesar 2,20 % dengan rentang *%recovery* sebesar 85%-90%. Pada elektroda BDDNP/GC diperoleh linearitas 0,9963, batas deteksi dan batas kuantitasi sebesar 1,86 μM dan 6,16 μM , %RSD sebesar 1,96 % dengan rentang *%recovery* sebesar 85%-95%. Lalu untuk elektroda ZnONP/BDDNP/GC diperoleh linearitas 0,9928, batas deteksi dan batas kuantitasi sebesar 0,07 μM dan 0,25 μM , %RSD sebesar 1,60 % dengan rentang *%recovery* sebesar 90%-110%. Metode ini memiliki selektifitas yang cukup baik pada larutan D-glukosa, sedangkan pada larutan neotam dan sakarin kurang selektif.

5.2 Saran

Berdasarkan penelitian dan hasil yang diperoleh maka saran yang dapat diberikan adalah sebagai berikut:

1. Diperlukan penelitian lebih lanjut tentang material pendukung lain yang dapat mencegah aglomerasi nanopartikel ZnO pada proses elektrodeposisi.

2. Diperlukan penelitian lebih lanjut untuk mengoptimisasi kinerja elektroda BDDNP termodifikasi material lain dalam pengukuran pemanis buatan.

DAFTAR PUSTAKA

- Abdel-Aziz, A. M., Hassan, H. H., & Badr, I. H. A. (2020). Glassy Carbon Electrode Electromodification in the Presence of Organic Monomers: Electropolymerization versus Activation. *Analytical Chemistry*, 92(11), 7947–7954.
- Abdelhamid, H. N., & Badr, G. (2021). Nanobiotechnology as a platform for the diagnosis of COVID-19: a review. *Nanotechnology for Environmental Engineering*, 6(1), 1–26.
- Amin, A., & Ananda, S. R. (2020). Sintesis dan Karakterisasi Nanopartikel Zn Menggunakan Kitosan Sebagai Reduktor. *Fullerene Journal of Chemistry*, 5(2), 102.
- Ammar, H. B., Brahim, M. Ben, Abdelhédi, R., & Samet, Y. (2015). Boron doped diamond sensor for sensitive determination of metronidazole: Mechanistic and analytical study by cyclic voltammetry and square wave voltammetry. *Materials Science and Engineering C*, 59, 604–610.
- Anushkaran, P. (2019). International journal of research and review. *International Journal of Research and Review*, 4(May), 23–30.
- B. Magnusson, & U. Örnemark. (2014). Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. In *European Journal of Pharmacology* (Vol. 379, Issues 2–3).
- Bagheri, S., Amiri, I. S., Yousefi, A. T., & Abd Hamid, S. B. (2016). Nanocomposites in Electrochemical Sensors. In *Nanocomposites in Electrochemical Sensors*.
- Balgobind, K., Kanchi, S., Sharma, D., Bisetty, K., & Sabela, M. I. (2016a). Hybrid of ZnONPs/MWCNTs for electrochemical detection of aspartame in food and beverage samples. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 774, 51–57.
- BPOM. (2019). Peraturan Kepala Badan Pengawas Obat Dan Makanan Republik Indonesia Nomor 4 Tahun 2014 Tentang Batas Maksimum Penggunaan Bahan Tambahan Pangan Pemanis. *Farmakovigilans*, 53, 1689–1699.
- Chen, L., Ma, C., Li, L., Zhu, C., Gu, J., Gao, H., Zhu, Z., Du, C., Wang, T., Xu, J., & Chen, G. (2020). Using PDMS Plasma Cavity SERS Substrate for the Detection of Aspartame. *Journal of Spectroscopy*, 2020, 1–7.
- Dali, S., Kusuma, A. T., & Anar, A. W. (2013). Analisis Kandungan Aspartam Yang Terdapat Pada Minuman Jajanan Anak Sekolah Yang Beredar Di Makassar Dengan Metode Hplc. *Jurnal Ilmiah As-Syifaa*, 5(2), 162–168.

- Deroco, P. B., Medeiros, R. A., Rocha-Filho, R. C., & Fatibello-Filho, O. (2015). Simultaneous voltammetric determination of aspartame and acesulfame-K in food products using an anodically pretreated boron-doped diamond electrode. *Analytical Methods*, 7(5), 2135–2140.
- Fischer, A. E., & Swain, G. M. (2005). Preparation and Characterization of Boron-Doped Diamond Powder. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(9), B369.
- Forster, R. J., Walsh, D., Adamson, K., & Spain, E. (2018). Voltammetry overview. In *Encyclopedia of Analytical Science* (3rd ed., Issue November). Elsevier Inc.
- Handayani, T., & Agustina, A. (2015). Penetapan kadar pemanis buatan (Na-Siklamat) pada minuman serbuk instan dengan metode alkalimetri. *Jurnal Farmasis Sains Dan Praktis*, 1(1), 1–7.
- Harahap, M. R. (2016). Sel Elektrokimia: Karakteristik dan Aplikasi. *CIRCUIT: Jurnal Ilmiah Pendidikan Teknik Elektro*, 2(1).
- Harmono, H. D. (2020). Validasi Metode Analisis Logam Merkuri (Hg) Terlarutn pada Air Permukaan dengan Automatic Mercury Analyzer. *Indonesian Journal of Laboratory*, 2(3), 11.
- Histopatologi, S., Mencit, H., Buatan, D. P., Utomo, Y., Hidayat, A., Dafip, M., & Sasi, F. A. (2012). Studi histopatologi hati mencit (*mus musculus l.*) yang diinduksi pemanis buatan. *Jurnal MIPA Unnes*, 35(2), 122–129.
- Jiwanti, P. K., Natsui, K., Nakata, K., & Einaga, Y. (2018). The electrochemical production of C2/C3 species from carbon dioxide on copper-modified boron-doped diamond electrodes. *Electrochimica Acta*, 266, 414–419.
- Kondo, T. (2019). Electrochemical applications of conductive diamond powders. In *Topics in Applied Physics* (Vol. 121). Springer International Publishing.
- Kondo, T., Kikuchi, M., Masuda, H., Katsumata, F., Aikawa, T., & Yuasa, M. (2018). Boron-Doped Diamond Powder as a Durable Support for Platinum-Based Cathode Catalysts in Polymer Electrolyte Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 165(6), F3072–F3077.
- Konieczka, P., & Namieśnik, J. (2016). *Quality Assurance and Quality Control in the Analytical Chemical Laboratory*.
- Kuswandi, B. (2008). *Sensor Kimia*. 2–9. Kimia Farmasi Universitas Jember.
- Maryanto, A., & Kurniawan, F. (2016). Fabrikasi elektroda pembanding Ag/AgCl menggunakan membran Poliisoprena dan LDPE. *Jurnal Sains Dan Seni ITS*, 5(2), 2–5.
- Medeiros, R. A., Carvalho, A. E. de, Rocha-Filho, R. C., & Fatibello-Filho, O.

- (2008). Simultaneous square-wave voltammetric determination of aspartame and cyclamate using a boron-doped diamond electrode. *Talanta*, 76(3), 685–689.
- Nnamchi, P. S., & Obayi, C. S. (2018). Electrochemical characterization of nanomaterials. In *Characterization of Nanomaterials: Advances and Key Technologies*. Elsevier Ltd.
- Novitasari, M., Rahma, N., & Puspitasary, K. (2019). Penetapan kadar pemanis buatan (Na-siklamat) pada beberapa minuman serbuk instan di kota surakarta. *Avicenna : Journal of Health Research*, 2(2), 135–141.
- Nurlailah, Alma, N. A., & Oktiyani, N. (2017). Analisis kadar siklamat pada es krim di kota banjarbaru. 3(1), 77–81.
- Radulescu, M. C., Bucur, B., Bucur, M. P., & Lucian Radu, G. (2014). Bienzymatic biosensor for rapid detection of aspartame by flow injection analysis. *Sensors (Switzerland)*, 14(1), 1028–1038.
- Riyanto. (2012). Elektrokimia dan Aplikasinya. In *Graha Ilmu Yogyakarta*.
- Riyanto, P. D. (2014). *Validasi & Verifikasi Metode Uji Sesuai dengan ISO/IEC 17025 Laboratorium Pengujian dan Kalibrasi*. 1–154.
- SAAD, S. N. (2014). " *Electrochemical Deposition and Characterization of PEDOT for Solar Cell solar cell applications Thesis title Author Sameh Hamzawy Supervisor Philippe Knauth , Marielle Eyraud , and Judikaël Le Rouzo. September 2014.*
- Saeed, A. A. (2020). Aspartame sweetener. *World Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences.*, 9(2), 195–201.
- Shetti, N. P., Malode, S. J., Ilager, D., Raghava Reddy, K., Shukla, S. S., & Aminabhavi, T. M. (2019). A Novel Electrochemical Sensor for Detection of Molinate Using ZnO Nanoparticles Loaded Carbon Electrode. *Electroanalysis*, 31(6), 1040–1049.
- Simões, F. R., & Xavier, M. G. (2017). Electrochemical Sensors. In *Nanoscience and its Applications*. Elsevier Inc.
- Sulastri, S. (2015). Panjang siklus estrus mencit (*mus musculus l.*) yang diberi pemanis buatan aspartam secara oral. *Jurnal Biologi*, 18(2), 69–72.
- Sutanto, H., & Wibowo, S. (2015). Semikonduktor Fotokatalis Seng Oksida dan Titania : Sintesis , Deposisi dan Aplikasi. In *Eprints.Undip.Ac.Id*.
- Utami, A. R. (2017). Verifikasi Metode Pengujian Sulfat Dalam Air dan Air Limbah Sesuai SNI 6989.20 : 2009. *Jurnal Teknologi Proses Dan Inovasi Industri*, 2(1).

- Wariyah, C., Hartati, S., & Dewi, C. (2013). Penggunaan Pengawet dan Pemanis Buatan pada Pangan Jajanan Anak Sekolah (PJAS) di Wilayah Kabupaten Kulon Progo-DIY. *Agritech*, 33(02), 146–153.
- Whitehouse, C. R., Boullata, J., & McCauley, L. A. (2008). The potential toxicity of artificial sweeteners. *AAOHN Journal : Official Journal of the American Association of Occupational Health Nurses*, 56(6), 251–261.
- Wiratmoko, W., & Nurmalasari, Y. (2014). *Aspartam Terhadap Kesehatan Siswa Di Sekolah Dasar Negeri 2 Raja Basa Bandar Lampung*. 2–5.
- Yunita, Y., Nurlina, N., & Syahbanu, I. (2020). Sintesis Nanopartikel Zink Oksida (ZnO) dengan Penambahan Ekstrak Klorofil sebagai Capping Agent. *Positron*, 10(2), 44.

LAMPIRAN

Lampiran 1. Perhitungan dan Pembuatan Larutan Sampel

1.1 Pembuatan larutan aspartam 1 mM

Larutan induk aspartam 1 mM dibuat dengan menimbang tepat 0,0147 g serbuk aspartam ($M_r = 294,31$ gram/mol), kemudian dilarutkan dengan H_2SO_4 0,1 M hingga larut sempurna, lalu dipindahkan secara kuantitatif kedalam labu ukur 50 mL dan diencerkan dengan H_2SO_4 0,1 M hingga tanda batas. Setelah itu larutan dikocok hingga homogen. Penimbangan serbuk aspartam 0,0147 g didasarkan pada perhitungan sebagai berikut:

$$M_r \text{ Aspartam } (C_{14}H_{18}N_2O_5) = 294,31 \text{ gram/mol}$$

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

$$0,001 \text{ M} = \frac{\text{gram}}{294,31} \times \frac{1000}{50}$$

$$\text{Massa} = 0,0147 \text{ gram}$$

Lampiran 2. Perhitungan Larutan Buffer

2.1 Pembuatan larutan asam fosfat 0,1 M

Diketahui : Mr H_3PO_4 = 97,99 gram/mol

$\rho \text{H}_3\text{PO}_4$ = 1,71 gram/cm³

% H_3PO_4 = 85 %

$$M = \frac{10 \times \% \times \text{berat jenis}}{Mr}$$

$$M = \frac{10 \times 85 \times 1,71}{97,99}$$

$$M = 14,833 \text{ M}$$

Untuk membuat asam fosfat 0,1 M 100 mL diperlukan volume asam fosfat 85 % sebesar:

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

$$14,833 \text{ M} \times V_1 = 0,1 \text{ M} \times 100 \text{ mL}$$

$$V_1 = 0,674 \text{ mL}$$

Jadi, volume asam fosfat 85 % yang dibutuhkan untuk membuat asam fosfat 0,1 M 100 mL adalah 0,674 mL.

2.2 Pembuatan larutan natrium dihidrogenfosfat 0,1 M

Diketahui : Mr $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ = 138 gram/mol

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

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

$$0,1 \text{ M} = \frac{\text{gram}}{138} \times \frac{1000}{100}$$

$$\text{Massa} = 1,38 \text{ gram}$$

Jadi, massa yang dibutuhkan untuk membuat larutan natrium dihidrogenfosfat 0,1 M 100 mL adalah 1,38 gram.

2.3 Pembuatan larutan dinatrium hidrogenfosfat 0,1 M

Diketahui : Mr $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = 178 gram/mol

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

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

$$0,1 \text{ M} = \frac{\text{gram}}{178} \times \frac{1000}{100}$$

$$\text{Massa} = 1,78 \text{ gram}$$

Jadi, massa yang dibutuhkan untuk membuat larutan dinatrium hidrogenfosfat 0,1 M 100 mL adalah 1,78 gram.

2.4 Pembuatan larutan buffer fosfat pH 2 sampai 4

Diketahui : Basa konjugasi = $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Asam = H_3PO_4

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

Volume = 100 mL

$$[\text{H}^+] = Ka \times \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]}$$

$$10^{-3} = 7,5 \cdot 10^{-3} \times \frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]} = \frac{1}{7,5}$$

$$\text{Volume } \text{H}_3\text{PO}_4 = \frac{1}{1+7,5} \times 50 = 5,882 \text{ mL}$$

$$\text{Volume } \text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \frac{7,5}{1+7,5} \times 50 = 44,118 \text{ mL}$$

Jadi, Volume $\text{H}_3\text{PO}_4 = 5,882 \text{ mL}$ sedangkan Volume $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 44,118 \text{ mL}$ untuk membuat larutan buffer fosfat pH 3. Untuk pembuatan larutan buffer fosfat pH 2 sampai 4 dilakukan dengan cara yang sama seperti perhitungan diatas.

2.5 Pembuatan larutan buffer fosfat pH 4,5 sampai 7

Diketahui : Basa konjugasi = $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Asam = $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Volume = 100 mL

$$\text{pH} = \text{pKa} - \log \frac{[\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]}$$

$$5 = 7,2 + \log \frac{[\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]}$$

$$5 - 7,2 = \log \frac{[\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]}$$

$$10^{-2,2} = \frac{[\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]}$$

$$\frac{[\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]} = 0,0063$$

Mencari fraksi mol

$$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \frac{0,0063}{1+0,0063} = 0,0063$$

$$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{1+0,0063} = 0,9937$$

Mencari molaritas

$$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = 0,0063 \times 0,1 \text{ M} = 0,00063 \text{ M}$$

$$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0,9937 \times 0,1 \text{ M} = 0,09937 \text{ M}$$

Mencari massa yang ditimbang



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

$$0,00063 \text{ M} = \frac{\text{gram}}{178} \times \frac{1000}{50}$$

$$\text{Massa} = 0,0056 \text{ gram}$$



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

$$0,09937 \text{ M} = \frac{\text{gram}}{138} \times \frac{1000}{50}$$

$$\text{Massa} = 0,686 \text{ gram}$$

Jadi, massa $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ = 0,686 gram sedangkan massa $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ = 0,0056 gram, untuk membuat larutan buffer fosfat pH 5. Untuk pembuatan larutan buffer fosfat pH 4,5 sampai 7 dilakukan dengan cara yang sama seperti perhitungan diatas.

Lampiran 3. Perhitungan dan pembuatan larutan pengganggu

1.1 Pembuatan larutan Sakarin 1 mM

Diketahui : Mr sakarin = 183,18 gram/mol

Volume larutan sakarin = 25 mL

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

$$0,001 \text{ M} = \frac{\text{gram}}{183,18} \times \frac{1000}{25}$$

Massa = 0,00457 gram

Jadi, massa yang dibutuhkan untuk membuat larutan sakarin 1 mM 25 mL adalah 0,00457 gram.

1.2 Pembuatan larutan D-glukosa 1 mM

Diketahui : Mr asesulfam kalium = 201,242 gram/mol

Volume larutan asesulfam kalium = 25 mL

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

$$0,001 \text{ M} = \frac{\text{gram}}{180,18} \times \frac{1000}{25}$$

Massa = 0,0045 gram

Jadi, massa yang dibutuhkan untuk membuat larutan asesulfam kalium 1 mM 25 mL adalah 0,0045 gram.

1.3 Pembuatan larutan neotam 1 mM

Diketahui : Mr neotam = 378.46 gram/mol

Volume larutan neotam = 25 mL

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

$$0,001 \text{ M} = \frac{\text{gram}}{378.46} \times \frac{1000}{25}$$

$$\text{Massa} = 0,0095 \text{ gram}$$

Jadi, massa yang dibutuhkan untuk membuat larutan neotam 1 mM 25 mL adalah 0,00946 gram.

Lampiran 4. Penentuan *Signal per background* Pengukuran Aspartam dengan menggunakan elektroda *bare GC*, elektroda BDDNP/GC, dan elektroda ZnONP/BDDNP/GC.

A) Elektroda *Bare GC*

Arus Blank (A₁)	58,1602
Arus Sampel (A₂)	148,9711

$$\text{Signal per background} = \frac{A_2}{A_1}$$

$$\text{Signal per background} = \frac{148,9711}{58,1602}$$

$$\text{Signal per background} = 2,56$$

B) Elektroda BDDNP/GC

Arus Blank (A₁)	45,8538
Arus Sampel (A₂)	195,9093

$$\text{Signal per background} = \frac{A_2}{A_1}$$

$$\text{Signal per background} = \frac{195,9093}{45,8538}$$

$$\text{Signal per background} = 4,30$$

C) Elektroda ZnONP/BDDNP/GC

Arus Blank (A₁)	17,2221
Arus Sampel (A₂)	81,3418

$$\text{Signal per background} = \frac{A_2}{A_1}$$

$$\text{Signal per background} = \frac{81,3418}{17,2221}$$

$$\text{Signal per background} = 4,65$$

Lampiran 5. Penentuan Batas Deteksi dan Batas Kuantitasi Pengukuran Aspartam dengan menggunakan elektroda *bare GC*, elektroda BDDNP/GC dan elektroda ZnONP/BDDNP/GC

A) Elektroda *bare GC*

Konsentrasi	Arus 1	Arus 2	Arus 3	Rata -rata	Standar deviasi
0	59,99	58,16	59,68	59,27	0,98
30	94,15	98,34	98,92	97,13	2,60
40	106,71	106,78	109,02	107,5	1,32
50	110,50	114,80	120,33	115,21	4,93
60	117,21	120,33	128,53	122,03	5,845
70	121,53	126,53	130,28	126,11	4,39
80	135,48	137,22	138,408	137,03	1,48
90	146,66	146,88	154,72	149,42	4,60
100	154,80	155,28	156,47	155,52	0,86

Persamaan :

$$\text{LOD} = a + (3 \times S_0)$$

$$= 74,213 + (3 \times 0,98)$$

$$= 77,155$$

Nilai LOD ini kemudian disubstitusikan ke dalam persamaan garis kurva kalibrasi

$$y = 0.8029x + 74,213 \text{ sebagai nilai } y,$$

$$y = 0.8029x + 74,213$$

$$77,155 = 1.3877x + 74,213$$

$$x = 3,66$$

Sehingga, batas deteksinya adalah 3,66 μM atau $3,66 \times 10^{-6} \text{ M}$

$$\text{LOQ} = a + (10 \times S_o)$$

$$= 74,213 + (10 \times 0,98)$$

$$= 84,0221$$

$$y = 0.8029x + 74,213$$

$$84,0221 = 1.3877x + 74,213$$

$$x = 7,07$$

Sehingga, batas kuantitasnya adalah 7,07 μM atau $7,07 \times 10^{-6} \text{ M}$

B) Elektroda BDDNP/GC

Konsentrasi	Arus 1	Arus 2	Arus 3	Rata -rata	Standar Deviasi
0	44,78	45,85	44,43	45,021	0,74
30	154,72	146,91	149,47	150,37	3,98
40	162,78	161,66	166,35	163,60	2,45
50	186,28	177,35	184,72	182,78	4,77
60	185,97	188,91	183,034	185,97	2,94
70	200,72	199,98	205,72	202,14	3,13
80	210,97	214,03	215,66	213,55	2,38
90	228,66	230,10	223,035	227,26	3,73
100	236,16	236,72	238,47	237,12	1,21

Persamaan :

$$\text{LOD} = a + (3 \times S_o)$$

$$= 115,65 + (3 \times 0,74)$$

$$= 117,87$$

Nilai LOD ini kemudian disubstitusikan ke dalam persamaan garis kurva kalibrasi

$$y = 1,1952x + 115,71 \text{ sebagai nilai } y,$$

$$y = 1,1952x + 115,71$$

$$117,87 = 1,1952x + 115,71$$

$$x = 1,86$$

Sehingga, batas deteksinya adalah 1,86 μM atau $1,86 \times 10^{-6}$

$$\text{LOQ} = a + (10 \times S_o)$$

$$= 115,65 + (10 \times 0,74)$$

$$= 123,07$$

$$y = 1,1952x + 115,71$$

$$123,0761 = 1,1952x + 115,71$$

$$x = 6,16$$

Sehingga, batas kuantitasnya adalah 6,16 μM atau $6,16 \times 10^{-6} \text{ M}$

C) Elektroda ZnONP/BDDNP/GC

Konsentrasi	Arus 1	Arus 2	Arus 3	Rata -rata	Standar Deviasi
0	18,01	18,07	18,04	18,04	0,032
30	51,97	50,53	51,15	51,22	0,722
40	57,18	59,36	60,62	59,05	1,742
50	68,68	68,66	68,05	68,46	0,361
60	81,38	80,86	79,53	80,60	0,955
70	93,76	93,02	92,87	93,22	0,47

80	110,22	99,62	99,55	103,13	6,142
90	119,25	111,43	109,82	113,50	5,05
100	133,85	135,59	134,53	134,66	0,88

Persamaan :

$$\text{LOD} = a + (3 \times S_o)$$

$$= 9,279 + (3 \times 0,032)$$

$$= 9,375$$

Nilai LOD ini kemudian disubstitusikan ke dalam persamaan garis kurva kalibrasi

$$y = 1,2316x + 9,279 \text{ sebagai } y$$

$$y = 1,2316x + 9,279$$

$$9,375 = 1,2316x + 9,279$$

$$x = 0,07$$

Sehingga, batas deteksinya adalah 0,07 μM atau $0,07 \times 10^{-6} \text{ M}$

$$\text{LOD} = a + (10 \times S_o)$$

$$= 9,279 + (10 \times 0,0312)$$

$$= 9,593$$

$$y = 1,2316x + 9,279$$

$$9,593 = 1,2316x + 9,279$$

$$x = 0,25$$

Sehingga, batas deteksinya adalah 0,25 μM atau $0,25 \times 10^{-6} \text{ M}$

Lampiran 6. Penentuan %RSD Pengukuran Aspartam dengan menggunakan elektroda *bare* GC, elektroda BDDNP/GC dan elektroda ZnONP/BDDNP/GC

A) Elektroda *bare* GC

Pengulangan Ke-	Arus (μA)
1	148,16
2	149,22
3	151,72
4	145,47
5	149,85
6	148,97
7	146,22
8	139,91
9	148,47
10	149,03
Rata rata	147,70
Standar deviasi	3,25
% RSD	2.2

Jadi, %RSD nya adalah 2,2%

B) Elektroda BDDNP/GC

Pengulangan Ke-	Arus (μA)
1	220,10
2	213,41
3	207,78
4	214,16
5	210,03
6	215,66

7	219,16
8	207,78
9	213,10
10	213,41
Rata rata	213,46
Standar Deviasi	4,19
% RSD	1,96

Jadi, %RSD nya adalah 1,96%

C) Elektroda ZnONP/BDDNP/GC

Pengulangan ke-	Arus (μA)
1	76,47
2	76,28
3	79,29
4	79,53
5	78,44
6	78,56
7	78,46
8	80,10
9	77,41
10	78,68
Rata rata	78,32
Standar Deviasi	1,26
% RSD	1.60

Jadi, %RSD nya adalah 1,60%

Lampiran 7. Penentuan % *Recovery* Pengukuran Aspartam dengan menggunakan elektroda *bare GC*, elektroda BDDNP/GC, dan elektroda ZnONP/BDDNP/GC pada minuman ringan

A) Elektroda *bare GC*

Sampel	<i>Pop ice</i>	<i>Coca cola zero sugar</i>	Adem sari
Arus 1	111,50	117,73	117,62
Arus 2	117,15	116,80	113,07
Arus 3	116,80	113,74	113,46
Rata-rata	115,15	116,09	114,72
Standar deviasi	3,16	2,09	2,52
% RSD	2,75	1,80	2,19
% Recovery	84,98	86,93	84,084

Persamaan regresi dari aspartam $y = 0,8029x + 74,213$

$$y = 0,8029x + 74,213$$

$$x = \frac{y-74,213}{0,8029}$$

untuk *pop ice*

$$x = \frac{115,151-74,213}{0,8029}$$

$$x = 50,9873$$

$$\% \text{ Recovery} = \frac{50,9873}{60} \times 100$$

$$\% \text{ Recovery} = 84,98$$

Untuk perhitungan %*recovery* minuman *coca cola zero sugar* dan adem sari dilakukan dengan cara perhitungan yang sama seperti perhitungan diatas.

B) Elektroda BDDNP/GC

Sampel	<i>Pop ice</i>	<i>Coca cola zero sugar</i>	<i>Adem sari</i>
Arus 1	181,28	177,35	180,78
Arus 2	78,72	182,85	181,72
Arus 3	173,35	182,16	176,97
Rata-rata	177,78	180,78	179,82
Standar deviasi	4,05	2,99	2,516
% RSD	2,28	1,66	1,40
% Recovery	86,61	90,78	89,46

Persamaan regresi dari aspartam $y = 1,1952x + 115,71$

$$y = 1,1952x + 115,71$$

$$x = \frac{y-115,71}{1,1952}$$

untuk *pop ice*

$$x = \frac{177,7838 - 115,71}{1,1952}$$

$$x = 51,94$$

$$\%Recovery = \frac{51,94}{60} \times 100$$

$$\%Recovery = 86,60$$

Untuk perhitungan % *Recovery* minuman *coca cola zero sugar* dan *adem sari* dilakukan dengan cara perhitungan yang sama seperti perhitungan diatas.

C) Elektroda ZnONP/BDDNP/GC

Sampel	<i>Pop ice</i>	<i>Coca cola zero sugar</i>	<i>Adem sari</i>
Arus 1	76,23	80,78	85,22
Arus 2	76,97	79,54	91,36
Arus 3	76,68	79,75	93,64
Rata-rata	76,63	80,02	90,07
Standar deviasi	0,37	0,66	4,35
% RSD	0,49	0,83	4,83
% Recovery	91,14	93,17	109,34

Persamaan regresi dari aspartam $y = 1,2316x + 9,279$

$$y = 1,2316x + 9,279$$

$$x = \frac{y-9,279}{1,2316}$$

untuk *pop ice*

$$x = \frac{76,6313 - 9,279}{1,2316}$$

$$x = 54,687$$

$$\%Recovery = \frac{54,687}{60} \times 100$$

$$\%Recovery = 91,145$$

Untuk perhitungan % *Recovery* minuman *coca cola zero sugar* dan *adem sari* dilakukan dengan cara perhitungan yang sama seperti perhitungan diatas.