

Optimasi Pembuatan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Poli(Metil Jingga) untuk Penentuan *Bisphenol A* Secara Voltammetri

Fitria Puspita^{1,*}, Indra Noviandri²

¹Program Studi Analisis Kimia, Politeknik AKA Bogor,
Jl. Pangeran Sogiri No.283, Tanah Baru, Bogor Utara, Kota Bogor, Jawa Barat 16154

²Program Studi Kimia, Institut Teknologi Bandung,
Jl. Ganesa No.10, Bandung, 40132, Indonesia

*Email: pipitfuspita@gmail.com

(Received : 2 Juli 2021; Accepted: 7 Juli 2021; Published: 2 Agustus 2021)

Abstrak

Bisphenol A (BPA) merupakan komponen dasar dalam pembuatan plastik polikarbonat yang sering dimanfaatkan sebagai wadah penyimpanan makanan dan minuman, pipa, mainan anak, dan peralatan medis. Penelitian menunjukkan bahwa molekul-molekul BPA dapat terlepas dari plastik pada kondisi penyimpanan yang tidak memadai sehingga dapat tertelan oleh manusia. Sementara itu, keberadaan BPA berlebih dalam tubuh manusia berbahaya bagi kesehatan. Oleh karena itu, penentuan BPA dalam produk plastik polikarbonat penting untuk dilakukan. Pada penelitian ini telah dikembangkan metode analisis voltammetri menggunakan elektroda pasta karbon (EPK) yang dimodifikasi dengan poli(metil jingga) untuk penentuan BPA. Modifikasi EPK dilakukan melalui proses elektropolimerisasi menggunakan teknik voltammetri siklik CV pada larutan yang mengandung metil jingga (MJ) dalam larutan buffer fosfat 0,1 M pH 7 sebagai elektrolit pendukung. Selanjutnya, dilakukan studi untuk mengetahui kondisi optimum modifikasi elektroda meliputi konsentrasi larutan MO untuk elektropolimerisasi, jumlah siklus elektropolimerisasi, dan pH larutan analit saat pengukuran. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, disimpulkan bahwa elektroda pasta karbon termodifikasi poli(metil jingga) dengan konsentrasi 0,5 mM sebanyak 15 siklus menunjukkan kinerja paling baik untuk mengukur BPA pH 3 dalam hal sensitivitas.

Kata kunci: BPA; elektroda pasta karbon; poli(metil jingga); voltammetri

Abstract

Bisphenol A (BPA) is one of the basic components in the manufacture of polycarbonate plastic which is often used in food or beverage containers, pipes, toys, and medical equipment. Some researches show that BPA molecules can be released from the plastic in inadequate storage conditions so they can be ingested by a human. Meanwhile, the presence of excessive BPA in the human body is harmful to health. Therefore, determination of BPA in polycarbonate plastic product is important to do. In this research, voltammetric analysis method has been developed using carbon paste electrode (CPE) modified with poly(methyl orange) for determination of BPA. Modification of CPE surface was conducted by electropolymerization process using cyclic voltammetry (CV) technique in a solution containing methyl orange in 0.1 M phosphate buffer solution as supporting electrolyte. Furthermore, a study was conducted to determine the optimum conditions for electrode modification including the concentration of the MO solution for electropolymerization, the number of electropolymerization cycles, and the pH of the analyte solution during measurement. The results showed that the carbon paste electrode electropolymerized using methyl orange solution with a concentration of 0.5 mM for 15 cycles and used to measure BPA at pH 3 showed the best performance in terms of sensitivity.

Keywords: BPA; carbon paste electrode; poly(methyl orange); voltammetric

PENDAHULUAN

Senyawa Bisphenol A atau lebih dikenal dengan BPA merupakan senyawa organik sintesis yang diproduksi dalam skala besar untuk keperluan industri plastik. BPA berperan sebagai monomer untuk pembuatan plastik polikarbonat, resin epoksi yang biasa digunakan sebagai bahan pelapis kaleng,

dan produk plastik lainnya seperti pipa, mainan anak-anak, wadah makanan dan minuman, bahan penambal gigi, dan peralatan medis (Vandenberg, *et al.*, 2007). Salah satu produk plastik polikarbonat yang sering ditemui di kehidupan sehari-hari adalah wadah makanan dan minuman. Akan tetapi, penggunaan plastik dengan kandungan BPA sebagai

wadah makanan dan minuman sangatlah berbahaya. Hal ini disebabkan karena pada kondisi penyimpanan yang tidak memadai, molekul BPA dapat bermigrasi dari plastik dan masuk ke dalam makanan sehingga tertelan manusia (Hoekstra & Simoneau, 2013). Hal ini dibuktikan dengan ditemukannya BPA dalam makanan, saliva, darah, dan urin manusia (Vandenberg, *et al.*, 2007). Sementara itu, keberadaan BPA dalam tubuh manusia dapat mengganggu kinerja kelenjar endokrin (*Endocrine Disruptors, Ecs*) terutama mengganggu aktivitas hormon estrogen dan hormon tiroid yang dapat memicu terjadinya kanker prostat dan kanker payudara, menghambat pertumbuhan dan perkembangan, mengganggu sistem reproduksi, diferensiasi sistem saraf pusat dan mempengaruhi sistem imun (Wetherill, *et al.*, 2007 & Huang, *et al.*, 2012).

Sebagai akibat dari bahaya yang ditimbulkan oleh BPA terhadap tubuh, beberapa organisasi dunia seperti *US Food and Drug Administration* (FDA) dan *European Food Safety Authority* (EFSA) membuat regulasi untuk membatasi penggunaan plastik polikarbonat sebagai wadah makanan dan minuman. EFSA dan USFDA juga menetapkan batas asupan harian BPA yang masih ditoleransi (TDI) adalah sebesar 50 mg/kg berat badan/hari (EFSA, 2006 & USFDA, 2010). Sementara itu, jumlah BPA yang diizinkan untuk bermigrasi dari kemasan wadah makanan/minuman ke dalam makanan (batas migrasi spesifik) ditetapkan sebesar 0,6 mg/kg plastik oleh komisi Uni Eropa (*Commission Regulation EU 10/2011*).

Selama ini, berbagai metode telah digunakan untuk menganalisis BPA, diantaranya HPLC (Grumetto, *et al.*, 2008); LC-MS (Pedersen & Lindcholst, 1999), GC-MS (Meester & Schröder, 2002), spektrometri fluoresensi (Ragavan, *et al.*, 2013), dan spektrometri Raman (Chung, *et al.*, 2014). Akan tetapi, walaupun metode-metode tersebut reliabel dan cukup sensitif untuk analisis rutin, terdapat beberapa kekurangan yang harus diatasi, seperti peralatannya yang mahal, membutuhkan operator yang handal, preparasi sampel yang rumit, waktu analisis yang relatif lama dan tidak dapat digunakan untuk deteksi langsung di lapangan (Tan, *et al.*, 2016). Oleh karena itu, pengembangan metode lain untuk analisis BPA secara efektif dan efisien masih menjadi kajian yang sangat menarik untuk dilakukan.

Metode voltametri dapat dijadikan alternatif untuk analisis BPA karena senyawa ini memiliki gugus hidroksil fenolik yang bersifat elektroaktif. Metode ini memiliki beberapa kelebihan seperti peralatannya yang murah, sensitivitas tinggi, mudah dioperasikan, dan bersifat portabel sehingga dapat digunakan untuk analisis di lapangan (Deng, *et al.*, 2014). Salah satu elektroda kerja yang sering digunakan untuk keperluan elektroanalisis adalah elektroda pasta karbon (EPK). Elektroda ini memiliki beberapa kelebihan, diantaranya mudah diperbaharui, permukaannya mudah dimodifikasi, dan reproduksibel (Zhang, *et al.*, 2011). Akan tetapi, deteksi BPA secara elektrokimia menggunakan *bare electrode* (elektroda telanjang) tidak disarankan karena oksidasi BPA

bersifat ireversibel dan membutuhkan overpotential yang besar sehingga menghasilkan sensitivitas yang buruk. Oleh sebab itu, untuk meningkatkan respon elektrokimia BPA, maka sensor perlu dimodifikasi dengan material dengan konduktivitas, aktivitas elektrokatalitik dan kestabilan yang baik (Lin, *et al.*, 2014). Pada penelitian ini, monomer metil jingga (MJ) akan digunakan sebagai material untuk memodifikasi permukaan elektroda pasta karbon melalui proses elektropolimerisasi. Penggunaan MJ sebagai polimer untuk deteksi BPA masih belum banyak dikaji sehingga hal ini menarik untuk dilakukan. Padahal, MJ merupakan suatu senyawa anionik yang dapat memediasi transfer elektron dan memiliki elektrokatalitik yang baik (Reddaidah, *et al.*, 2012) sehingga elektroda pasta karbon yang dimodifikasi dengan poli(metil jingga) diharapkan dapat menunjukkan kinerja yang lebih baik dalam hal sensitivitas.

METODE PENELITIAN

Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan adalah peralatan gelas (labu takar, gelas kimia, pipet ukur, kaca arloji, batang pengaduk, pipet tetes, corong), spatula, *magnetic stirrer*, badan elektroda pasta karbon, badan elektroda Ag/AgCl, elektroda pembanding Ag/AgCl BAS (*Bioanalytical System*), kawat Pt sebagai elektroda pembantu, dan neraca analitik. Instrumen pengukuran yang digunakan di antaranya Potensiostat eDAQ 410 dengan perangkat lunak *EChem* versi 2.1.5 dan Origin versi 9 untuk mengolah data, *Atten DC power supply* APS30055, pH meter Mettler Toledo, *ultrasonic* Krisbow, neraca analitik Ohaus, dan *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC) 1260 *quaternary pump* (Agilent, USA).

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah serbuk grafit (Fisher), parafin cair (Merck), BPA (Sigma Aldrich), metil jingga (Merck), etanol 95% (teknis), Na₂HPO₄·2H₂O (Merck), NaH₂PO₄·H₂O (Merck), H₃PO₄, K₃[Fe(CN)₆], K₄[Fe(CN)₆], NaCl, aqua DM, NaOH, kertas saring, kawat perak, dan kawat tembaga.

Pembuatan Elektroda Pembanding Ag/AgCl

Elektroda pembanding Ag/AgCl dibuat dengan cara mengelektrolisis kawat Ag sepanjang 6 cm dalam larutan NaCl 0,1 M dengan *power supply* menggunakan potensial tetap 0,223 V selama 1 menit. Kawat Ag berlapis AgCl tersebut kemudian dimasukkan ke dalam badan elektroda yang berisi larutan NaCl 3 M.

Pembuatan Elektroda Pasta Karbon

Pasta karbon dibuat dengan mencampurkan grafit dengan parafin cair dengan perbandingan 7: 3 yang dipanaskan pada suhu 70 °C lalu diaduk hingga homogen. Pasta kemudian dimasukkan ke dalam badan elektroda yang dihubungkan dengan kawat tembaga. Selanjutnya, permukaan elektroda pasta karbon dihaluskan dengan cara digosokkan pada kertas yang bersih dan didiamkan selama ±24 jam. Selanjutnya, kedua elektroda ini dikarakterisasi

menggunakan larutan $K_3Fe(CN)_6$ 0,01 M dan $K_4Fe(CN)_6$ 0,01 M dalam larutan elektrolit NaCl 0,10 M menggunakan teknik voltametri siklik pada rentang potensial -200 mV sampai dengan +800 mV dengan laju pindai 100 mV/s.

Modifikasi Elektroda Pasta Karbon dengan Poli(Metil Jingga)

Elektropolimerisasi MJ pada permukaan EPK dilakukan menggunakan larutan MJ 0,5 mM dalam phosphate buffer solution (PBS) 0,1 M pH 7 dengan teknik voltametri siklik pada rentang potensial 0 mV sampai +1200 mV sebanyak 10 siklus dengan laju pindai sebesar 100 mV/s. Selanjutnya, EPK termodifikasi digunakan untuk mengukur larutan BPA 0,1 mM menggunakan teknik *differential pulse voltammetry* (DPV) pada rentang potensial 0 sampai +1200 mV dengan laju pindai 50 mV/s. Respon pengukuran menggunakan EPK-NIP kemudian dibandingkan dengan respon pengukuran EPK tanpa modifikasi.

Optimasi Konsentrasi MJ untuk Elektropolimerisasi

Konsentrasi monomer MJ divariasikan mulai dari 0,05 mM; 0,1 mM; 0,25 mM; dan 0,5 mM. Proses elektropolimerisasi pada permukaan EPK dengan berbagai konsentrasi monomer tersebut dilakukan dengan teknik CV pada rentang potensial 0 mV hingga +1200 mV sebanyak 10 siklus dengan laju pindai 100 mV/s lalu dibandingkan kinerjanya dengan mengukur larutan BPA menggunakan teknik DPV.

Optimasi Jumlah Siklus Elektropolimerisasi

Proses elektropolimerisasi pada permukaan EPK dilakukan menggunakan metil jingga dengan konsentrasi optimum yang diperoleh dari tahap sebelumnya dengan teknik CV pada rentang potensial 0 mV hingga +1200 mV dengan variasi siklus elektropolimerisasi 5, 10, 15, 20, dan 25 siklus dengan laju pindai 100 mV/s. Selanjutnya, EPK-NIP dengan berbagai variasi siklus tersebut dibandingkan kinerjanya dengan mengukur larutan BPA 0,1 mM menggunakan teknik DPV.

Optimasi pH untuk Pengukuran BPA

Optimasi pengukuran pH dilakukan dengan memvariasikan pH larutan elektrolit pendukung PBS 0,1 M mulai dari pH 3 hingga pH 7 yang mengandung analit BPA 0,1 mM. Pengukuran dilakukan menggunakan EPK termodifikasi yang dielektropolimerisasi menggunakan konsentrasi MJ dan jumlah siklus elektropolimerisasi optimum yang diperoleh pada tahap sebelumnya. pH larutan analit yang optimum dievaluasi dengan melihat respon arus dari hasil pengukuran masing-masing analit menggunakan teknik DPV.

Uji Kebolehulangan Beberapa Elektroda (Reproducibility Test)

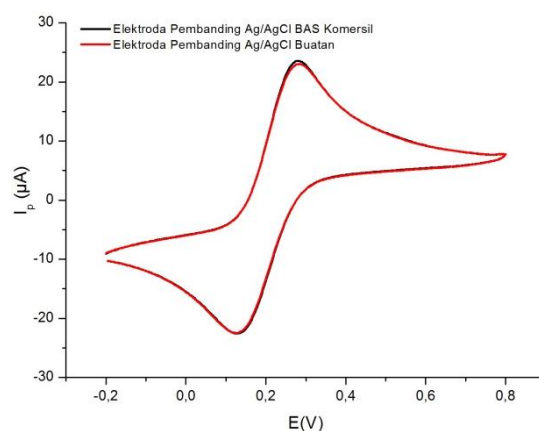
Larutan BPA 0,1 mM dalam pendukung PBS 0,1 M dengan pH optimal diukur menggunakan lima buah EPK termodifikasi (masing-masing sebanyak 3

kali pengukuran) menggunakan teknik DPV. Potensial yang diberikan yaitu 0 mV sampai +1200 mV dengan laju pindai 50 mV/s. Hasil pengukuran kemudian dilakukan perhitungan standar deviasi relatif (RSD) pengukuran dan dibandingkan dengan keberterimaan menurut RSD Horwitz.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan Elektroda Pembanding Ag/AgCl

Elektroda pembanding Ag/AgCl yang telah dibuat dikarakterisasi dengan mengukur potensial dan arus anodik serta katodik pada campuran larutan $K_3[Fe(CN)_6]$ dan $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,01 M dalam larutan elektrolit pendukung NaCl 0,10 M dan dibandingkan dengan hasil pengukuran elektroda Ag/AgCl BAS (*bioanalytical systems*). Gambar 1 menunjukkan voltammogram CV karakterisasi elektroda pembanding Ag/AgCl dengan elektroda pembanding Ag/AgCl BAS.

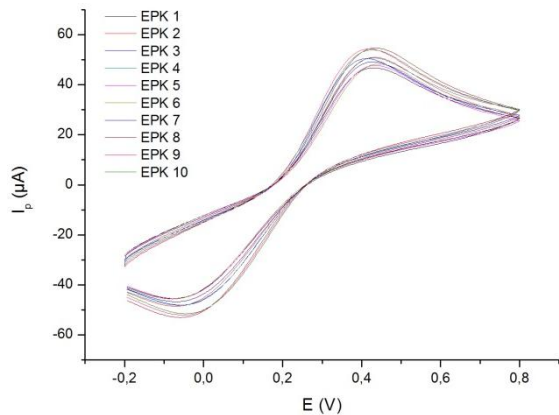


Gambar 1. Voltammogram siklik pengukuran larutan campuran $K_3[Fe(CN)_6]$ dan $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,01 M dalam NaCl 0,1 M menggunakan cakram Au sebagai elektroda kerja, elektroda Ag/AgCl buatan atau Ag/AgCl BAS sebagai elektroda pembanding, dan kawat Pt sebagai elektroda pembantu.

Berdasarkan Gambar 1 terlihat bahwa voltammogram pengukuran larutan campuran $K_3[Fe(CN)_6]$ dan $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,01 M menggunakan elektroda pembanding Ag/AgCl buatan berhimpit dengan voltammogram pengukuran larutan yang sama menggunakan elektroda pembanding Ag/AgCl BAS (*Bioanalytical systems*). Adapun parameter yang harus diperhatikan yaitu puncak yang dihasilkan harus reversibel yang artinya perbandingan antara arus puncak anodik (I_{pa}) dan katodik (I_{pc}) mendekati 1. Selain itu, parameter lain yang perlu diperhatikan adalah selisih potensial formal (E^0) antara kedua elektroda Ag/AgCl yang nilainya harus kurang dari 0,02 V. Berdasarkan kedua parameter ini, dapat disimpulkan bahwa voltammogram siklik yang diperoleh dari elektroda pembanding Ag/AgCl buatan dan elektroda Ag/AgCl BAS keduanya memiliki karakter yang mirip sehingga dapat disimpulkan bahwa elektroda pembanding Ag/AgCl yang dibuat memiliki kinerja yang baik seperti elektroda Ag/AgCl BAS dan dapat digunakan untuk pengukuran selanjutnya.

Pembuatan Elektroda Pasta Karbon

Elektroda pasta karbon yang telah dibuat dikarakterisasi menggunakan larutan campuran $K_3[Fe(CN)_6]$ dan $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,01 M dalam NaCl 0,1 M menggunakan metode CV. Karakterisasi dilakukan untuk mendapatkan EPK dengan karakteristik respon arus dan potensial yang mirip. Voltammogram karakterisasi EPK ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Voltammogram siklus larutan campuran $K_3[Fe(CN)_6]$ dan $K_4[Fe(CN)_6]$ 0,01 M dalam NaCl 0,1 M dengan laju pindai 100 mV/s menggunakan EPK sebagai elektroda kerja, elektroda Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding, dan kawat Pt sebagai elektroda pembantu.

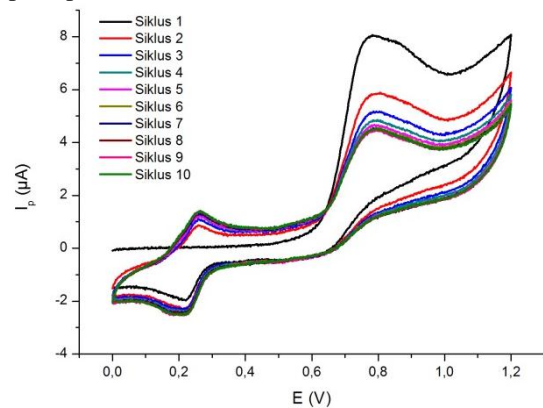
Pasta karbon dibuat dari campuran homogen grafit dan parafin cair (7:3). Berdasarkan Gambar 2, dapat disimpulkan bahwa walaupun diproduksi pada waktu dan dengan bahan yang sama, setiap EPK menunjukkan perbedaan nilai arus dan potensial. Hal ini dapat disebabkan oleh beberapa faktor seperti perbedaan pada kerapatan pasta karbon dalam badan elektroda, tebal pasta karbon, diameter badan elektroda, dan pencampuran grafit dan parafin cair yang tidak homogen. Oleh sebab itu, pada saat pengukuran, EPK yang digunakan adalah EPK yang memberikan respon (arus puncak dan potensial) yang mirip.

Modifikasi Elektroda Pasta Karbon dengan Poli(Metil Jingga)

Modifikasi EPK dilakukan dengan cara mencelupkan EPK pada larutan metil jingga 0,05 M dalam PBS 0,1 M pH 7 lalu diberikan siklus potensial pada rentang potensial 0 V sampai +1,20 V dengan laju pindai 100 mV/s sebanyak 10 siklus. Gambar 3 menunjukkan voltammogram dari elektropolimerisasi metil jingga pada permukaan EPK.

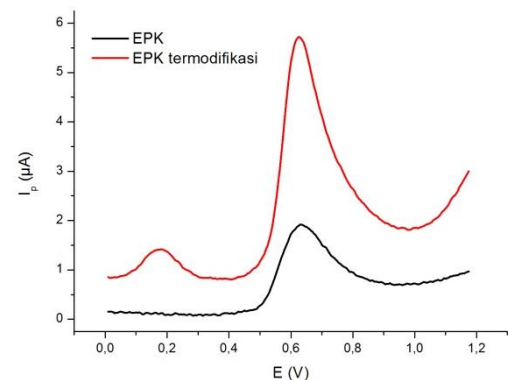
Gambar 3 menunjukkan voltammogram dari elektropolimerisasi MJ pada permukaan EPK. Berdasarkan voltammogram tersebut dapat terlihat adanya 2 arus puncak oksidasi MJ pada potensial +0,3 V dan +0,8 V, serta 1 arus puncak reduksi pada potensial +0,2 V. Mekanisme reaksi yang terjadi pada permukaan elektroda adalah oksidasi pertama (O_1) dari MJ menjadi diazonium kation kemudian diazonium kation teroksidasi kedalam bentuk quinonoid sebagai oksidasi kedua (O_2), sedangkan

bentuk tereduksi berasal dari reduksi quinonoid yang membentuk kembali menjadi MJ (R_1) (Reddaidah, *et al.*, 2012). Berdasarkan voltammogram yang diperoleh dapat terlihat bahwa puncak oksidasi dari MJ (oksidasi 2) menurun dan puncak reduksi bertambah seiring dengan bertambahnya siklus. Hal ini menandakan bahwa polimer MJ telah terdeposisi pada permukaan EPK.



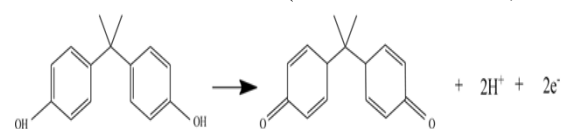
Gambar 3. Voltammogram dari proses elektropolimerisasi MJ 0,5 mM pada permukaan EPK sebanyak 5 siklus dalam larutan PBS 0,1 M pH 7 menggunakan teknik CV dengan laju pindai 100 mV/s.

Selanjutnya, kinerja EPK termodifikasi dan EPK tanpa modifikasi dibandingkan dengan teknik DPV (*differential pulse voltammetry*) dengan cara mengukur masing-masing larutan analit BPA 0,1 mM. Voltammogram pengukuran analit BPA 0,1 mM menggunakan EPK dan EPK termodifikasi untuk ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Voltammogram DPV pengukuran BPA 0,1 mM menggunakan EPK dan EPK termodifikasi dengan larutan elektrolit PBS 0,1 M pH 5.

Berdasarkan voltammogram pada Gambar 4 terlihat puncak oksidasi BPA muncul pada potensial sekitar 0,6 V pada pH 5. Mekanisme oksidasi BPA pada permukaan elektroda melibatkan dua elektron ($2e^-$) dan dua proton ($2H^+$) seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 5 (Filik & Avan, 2017).



Gambar 5. Reaksi oksidasi BPA secara elektrokimia pada permukaan elektroda

Tabel 1 dibawah ini menunjukkan perbandingan nilai arus dan potensial yang dihasilkan dari pengukuran larutan BPA menggunakan EPK dan EPK termodifikasi.

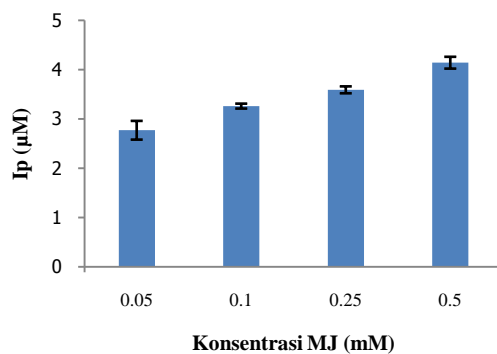
Tabel 1. Hasil pengukuran larutan BPA 0,1 mM dengan larutan elektrolit PBS 0,1 M pH 5 menggunakan EPK dan EPK termodifikasi.

Elektroda	I_{pa} (μA)	E (V)
EPK	1,57	0,635
EPK termodifikasi	4,50	0,625

Berdasarkan data pada Tabel 1 dapat disimpulkan bahwa pengukuran dengan EPK termodifikasi memberikan nilai arus tiga kali lebih tinggi daripada pengukuran dengan EPK tanpa modifikasi. Hal ini disebabkan karena pada permukaan EPK terdapat gugus sulfonat bebas dan gugus benzena dari poli(metil jingga) yang dapat berinteraksi melalui ikatan hidrogen, gaya elektrostatis, dipol-dipol, dan interaksi π - π dengan BPA sehingga semakin banyak analit yang terakumulasi di permukaan elektroda dan yang mengalami oksidasi juga akan semakin banyak sehingga arus yang terukur semakin besar (Giribabu *et al.*, 2017). Selain itu, potensial oksidasi dari analit menggunakan EPK termodifikasi terjadi pada potensial yang lebih negatif dibandingkan dengan EPK tanpa modifikasi. Hal ini menandakan bahwa adanya aktivitas elektrokatalitik (kemampuan mempercepat transfer elektron) dari poli(metil jingga) terhadap pengukuran BPA (Lin *et al.*, 2014).

Optimasi Konsentrasi MJ untuk Elektropolimerisasi

Hasil optimasi konsentrasi metil jingga untuk elektropolimerisasi permukaan EPK ditunjukkan pada Gambar 6.



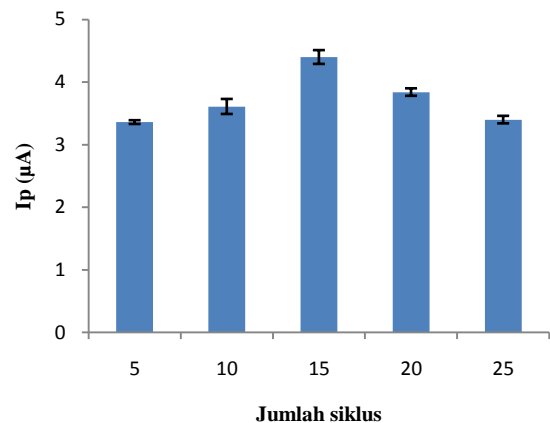
Gambar 6. Pengaruh konsentrasi MJ saat elektropolimerisasi terhadap arus puncak DPV pada pengukuran BPA 0,1mM dalam PBS 0,1 M pH 5 (n=3).

Konsentrasi monomer pada saat elektropolimerisasi merupakan salah satu faktor yang menentukan sensitivitas elektroda karena konsentrasi mempengaruhi ketebalan matriks polimer yang terbentuk di permukaan elektroda. Berdasarkan histogram pada Gambar 5 terlihat bahwa respon arus yang dihasilkan berbanding lurus dengan konsentrasi monomer yang digunakan. Hal ini menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi monomer yang

digunakan untuk elektropolimerisasi, maka semakin tebal matriks polimer yang dihasilkan. Hal ini menyebabkan semakin banyak analit terakumulasi dan teroksidasi di permukaan elektroda sehingga arus yang terbaca semakin tinggi. Berdasarkan hasil pengukuran ini, selanjutnya EPK akan dielektropolimerisasi menggunakan metil jingga dengan konsentrasi 0,5 mM.

Optimasi Jumlah Siklus Elektropolimerisasi

Hasil optimasi jumlah siklus elektropolimerisasi permukaan EPK dengan larutan metil jingga 0,5 mM ditunjukkan pada Gambar 7.



Gambar 7. Pengaruh jumlah siklus elektropolimerisasi terhadap arus puncak DPV pada pengukuran BPA 0,1 mM dalam PBS 0,1 M pH 5 (n=3).

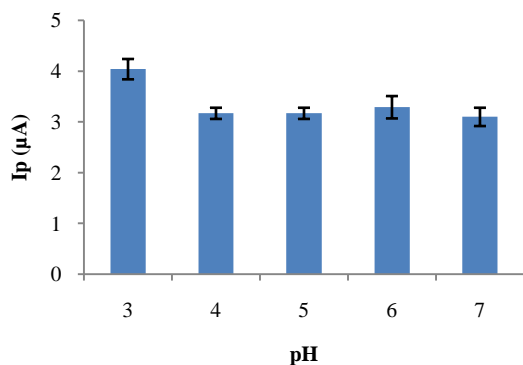
Selain dipengaruhi konsentrasi monomer, jumlah siklus elektropolimerisasi monomer juga mempengaruhi ketebalan matriks yang terbentuk di permukaan elektroda. Berdasarkan Gambar 6 dapat terlihat bahwa elektropolimerisasi dengan 15 siklus memberikan respon arus paling tinggi untuk pengukuran BPA 0,1 mM. Jika siklus elektropolimerisasi kurang dari 15 siklus, makapolimer yang terbentuk semakin tipis yang menyebabkan sisi aktif dari poli (metil jingga) yang berinteraksi dengan analit juga semakin sedikit. Sementara itu, arus yang terbaca pada jumlah siklus 20 dan 25 mengalami penurunan. Hal ini disebabkan karena jumlah siklus yang terlalu besar dapat menyebabkan polimer yang terbentuk di permukaan semakin tebal sehingga transfer electron menjadi lebih lambat (Lin *et al.*, 2014).

Optimasi pH untuk Pengukuran BPA

Hasil optimasi pH untuk pengukuran BPA 0,1 mM menggunakan EPK termodifikasi larutan MJ 0,5 mM sebanyak 15 siklus dengan teknik DPV ditunjukkan pada Gambar 8.

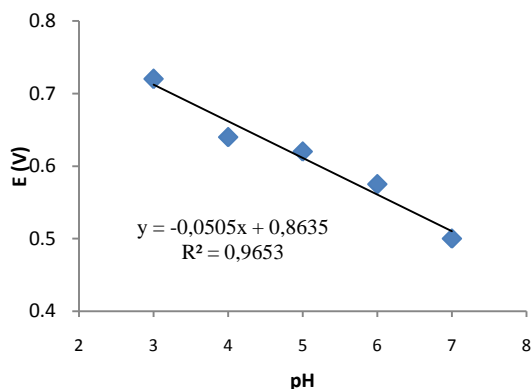
Derajat keasaman larutan pH analit pada saat pengukuran memberikan efek yang signifikan terhadap respon arus puncak oksidasi yang dihasilkan oleh EPK termodifikasi. Berdasarkan Gambar 8, dapat dilihat bahwa arus paling tinggi dihasilkan pada saat pengukuran menggunakan PBS pH 3. Hal ini dapat dijelaskan karena BPA kelarutan yang rendah dalam air dan mudah larut dalam larutan alkali. Pada pH 3 (pH asam), kelarutan BPA semakin kecil (sifat

hidrofobik semakin tinggi) sehingga akan cenderung terakumulasi di permukaan elektroda. Oleh sebab itu, nilai arus oksidasi yang terukur semakin tinggi pada pH asam.



Gambar 8. Pengaruh pH terhadap arus puncak DPV pada pengukuran BPA 0,1 mM dalam PBS 0,1 M pH 3-7.

Selain itu, variasi pH juga menyebabkan pergeseran potensial oksidasi BPA ke arah yang lebih negatif seiring dengan meningkatnya pH yang ditunjukkan pada Gambar 9.

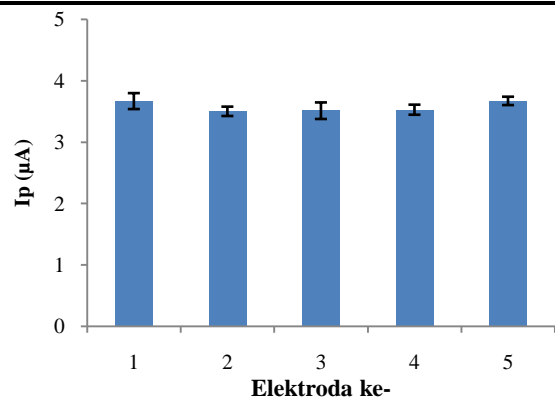


Gambar 9. Pengaruh pH terhadap potensial oksidasi BPA 0,1 mM dalam PBS pH 3-7

Tren pada kurva di Gambar 9 diatas sejalan dengan hubungan teoritis antara potensial dengan pH yang diturunkan dari persamaan Nernst untuk reaksi oksidasi BPA. Selain itu, nilai *slope* pada kurva potensial terhadap pH yaitu sebesar $-0,0505$ (terjadi pergeseran potensial sebesar $0,0505$ V per unit pH) menunjukkan nilai yang tidak jauh dari nilai teoritis, yaitu $0,0576$ V per unit pH. Hal ini menunjukkan bahwa electron dan proton yang terlibat dalam reaksi elektrooksidasi BPA memiliki jumlah yang sama seperti yang ditunjukkan pada reaksi pada Gambar 5.

Uji Kebolehlulangan Beberapa Elektroda (*Reproducibility Test*)

Uji kebolehlulangan dilakukan untuk mempelajari presisi dari pengukuran menggunakan elektroda kerja yang termodifikasi. Hasil pengukuran analit BPA 0,1 mM menggunakan lima EPK termodifikasi yang berbeda ($n=3$) ditunjukkan pada Gambar 10.



Gambar 10. Histogram arus puncak DPV pengukuran BPA 0,1 mM 5 buah EPK termodifikasi

Uji kebolehlulangan dilakukan untuk mempelajari presisi dari pengukuran menggunakan elektroda kerja yang termodifikasi. Selanjutnya, dari data pengukuran diatas dilakukan perhitungan %RSD dan %RSD Horwitz untuk dibandingkan dan didapatkan nilai %RSD eksperimen sebesar 2,40% dan %RSD Horwitz sebesar 9,99%. Berdasarkan hasil perhitungan tersebut didapat bahwa %RSD eksperimen bernilai lebih kecil daripada %RSD Horwitz sehingga dapat disimpulkan bahwa EPK termodifikasi menunjukkan *reproducibility* yang baik.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan bahwa modifikasi elektroda pasta karbon dengan poli(metil jingga) dapat meningkatkan sensitivitas elektroda pasta karbon dengan cukup signifikan. Kondisi kinerja optimum elektroda didapatkan pada saat elektropolimerisasi dilakukan menggunakan larutan metil jingga dengan konsentrasi 0,5 mM sebanyak 15 siklus dan pengukuran analit dilakukan pada pH 3. Berdasarkan hasil uji keberulangan elektroda, didapatkan bahwa elektroda termodifikasi tersebut memiliki *reproducibility* yang baik.

Setelah mendapatkan kondisi optimum pembuatan EPK termodifikasi poli(metil jingga), maka selanjutnya perlu dilakukan validasi metode yang meliputi uji keberulangan satu elektroda (*repeatability test*), penentuan daerah linear pengukuran, penentuan limit deteksi dan studi laju pindai. Setelah hal tersebut dilakukan, maka EPK termodifikasi ini dapat digunakan untuk mendeteksi BPA pada sampel.

DAFTAR PUSTAKA

- Chung, E., Jeon, J., Yu, J., Lee, C., dan Choo, J.(2014).Surface-enhanced Raman scattering aptasensor for ultrasensitive trace analysis of bisphenol A. *Biosensors & Bioelectronics*, 64, 560–565.
- Deng, P., Xu, Z., dan Kuang, Y.(2014). Electrochemical determination of bisphenol A in plastic bottled drinking water and canned beverages using a molecularly imprinted chitosan–graphene composite film modified electrode, *Food Chemistry*, 157,490–497

- European Food Safety Authority (EFSA). (2010). Opinion of the scientific panel on food additives, flavourings, processing aids and materials in contact with food (AFC) related to 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane. *EFSA J.*, **428**, 1–6.
- Filik, H. dan Avan, A.A. (2017). Electrochemical determination of bisphenol a based on poly(chromotropic acid) modified glassy carbon electrode. *Current Analytical Chemistry*, **13**, 000–000.
- Giribabu, K., Haldorai, Y., Rethinasabapathy, M., Jang, S., Suresh, R., Cho, W., Han, Y., Roh, C., Huh, Y. S., dan Narayanan, V. (2017). Glassy carbon electrode modified with poly(methyl orange) as an electrochemical platform for the determination of 4-nitrophenol at nanomolar levels. *Current Applied Physics*, **17**, 1114–1119.
- Grumetto, L., Montesano, D., Secia, S., Albrizio, S., dan Barbato, F. (2008). Determination of bisphenol a and bisphenol b residues in canned peeled tomatoes by reversed-phase liquid chromatography. *Journal of Agricultural Food Chemistry*, **56**, 10633–10637.
- Hoekstra, E. J. & Simoneau, C. (2013). Release of Bisphenol A from polycarbonate—A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **53**, 386–402.
- Huang, Y. Q., Wong, C.K.C., Zheng, J.S., Bouwman, H., Barra, R., Wahlström, B., Neretin, L., dan Wong, M. H. (2012). Bisphenol A (BPA) in China: A review of sources, environmental levels, and potential human health impacts. *Environment International*, **42**, 91–99.
- Lin, Y., Liu, K., Liu, C., Yin, L., Kang, Q., Lin, L., dan Li, B. (2014). Electrochemical sensing of bisphenol A based on polyglutamic acid/amino-functionalised carbon nanotubes nanocomposite. *Electrochimica Acta*, **133**, 492–500.
- Meesters, R. J. M., dan Schröder, H. F. (2002). Simultaneous determination of 4-nonylphenol and bisphenol a in sewage sludge. *Analytical Chemistry*, **74**, 3566–3574.
- Pedersen, S. N. dan Lindholm, C. (1999). Quantification of the xenoestrogens 4-tert-octylphenol and bisphenol A in water and in fish tissue based on microwave assisted extraction, solid-phase extraction and liquid chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, **864**, 17–24.
- Ragavan, K. V., Selvakumar, L. S., dan Thakur, M.S. (2013). Functionalized aptamers as nanobioprobes for ultrasensitive detection of bisphenol-A. *Chemical Communications*, **49**, 5960–5962.
- Reddaiah, K., Madhusudana, R. T., dan Raghu, P. (2012). Electrochemical investigation of L-dopa and simultaneous resolution in the presence of uric acid and ascorbic acid at a poly(methyl orange) film coated electrode: A voltammetric study. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **682**, 164–171.
- Tan, F., Cong, L., Li, X., Zhao, Q., Zhao, H., Quan, X., dan Chen, J. (2016). An electrochemical sensor based on molecularly imprinted polypyrrole/graphene quantum dots composite for detection of bisphenol A in water samples. *Sensors and Actuators B: Chemical*, **233**, 599–606.
- U.S Food and Drug Administration (USFDA). (2008). Draft assessment of bisphenol a for use in food contact applications, <http://www.fda.gov/ohrms/dockets/ac/08/briefing/2008-4386b1-05.pdf>, download (dituruhkan/diunduh) pada April 2019.
- Vandenberg, L. N., Hauser, R., Marcus, M., Olea, N., dan Welshons, W. V. (2007). Human exposure to bisphenol A (BPA). *Reproductive Toxicology*, **24**, 139–177.
- Wetherill, Y. B., Akingbemi, B. T., Kannod, J., McLachlan, J. A., Nadal, A., Sonnenschein, C., Watson, C. S., Zoeller, R. T., dan Belcher, S. M. (2007). In vitro molecular mechanisms of bisphenol A action. *Reproductive Toxicology*, **24**, 178–198.
- Zhang, X., Cui, Y., Lv, Z., Li, M., Ma, S., Cui, Z., dan Kong, Q. (2011). Carbon nanotubes, conductive carbon black, and graphite powder based paste electrodes. *International Journal of Electrochemical Science*, **6**, 6063–6073.