

**MODIFIKASI ELEKTRODA PASTA KARBON DENGAN ETER MAHKOTA
(DIBENZO-18-CROWN-6) UNTUK ANALISIS ASAM ASKORBAT SECARA
VOLTAMETRI PULSA DIFERENSIAL**

**(MODIFICATION OF CARBON PASTE ELECTRODE WITH CROWN ETHER
(DIBENZO-18-CROWN-6) FOR ASCORBIC ACID ANALYSIS USING
DIFFERENTIAL PULSE VOLTAMMETRY METHOD)**

Irdhawati*, Manuntun Manurung, dan Anisha Maulinasari

Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Udayana
Jl. By Pass Ngurah Rai Jimbaran Bali 80361 Indonesia Telp. +62-361-701964 Ext. 255

*e-mail: irdhawati@unud.ac.id

Received 4 February 2015, Accepted 8 June 2015, Published 01 September 2015

ABSTRAK

Pada penelitian ini telah dibuat elektroda pasta karbon yang dimodifikasi eter mahkota untuk analisis asam askorbat, menggunakan metode voltametri. Parameter yang diamati meliputi optimasi komposisi eter mahkota dalam pasta karbon, optimasi pH larutan, rentang konsentrasi linear dan limit deteksi pengukuran, keberulangan (presisi), dan penentuan persen perolehan kembali (akurasi). Elektroda pasta karbon termodifikasi eter mahkota pada kondisi pengukuran optimum digunakan untuk menentukan kadar sampel yang mengandung vitamin C yang beredar di pasaran. Hasil penelitian menunjukkan bahwa konsentrasi eter mahkota optimum adalah 0,6 % dari berat grafit dan pH larutan optimum pada pH 4. Rentang konsentrasi linear diperoleh dari 2 - 200 μM , dengan limit deteksi 1,243 μM , persen perolehan kembali sebesar 101,31 %, dan keberulangan hasil pengukuran yang baik yang ditunjukkan oleh nilai HorRat lebih kecil dari 2. Analisis 4 macam sampel vitamin C yang beredar di pasaran memberikan kesesuaian hasil antara 94 - 100 %.

Kata kunci: asam askorbat, elektroda pasta karbon, eter mahkota, voltametri pulsa diferensial

ABSTRACT

In this research, the modified carbon paste electrode with crown ether (dibenzo-18-crown-6) has been prepared, for determination of ascorbic acid. Some of parameters observed were optimization of crown ether composition in carbon paste, pH of solution, linear concentration range, limit of detection, reproducibility, and recovery. The optimum performance of the prepared electrode was applied for determination of commercial samples which contain of ascorbic acid. The result of this research shows that the optimum composition of crown ether in carbon paste is 0.6 % at pH 4. Linear range of concentration obtained is from 2 - 200 μM . The detection limit and percentage of recovery are 1.243 μM and 101.31 %, respectively. The modified electrode has HorRat value less than 2, it indicates a good reproducibility. Analysis of 4 commercial samples which

contain of ascorbic acid were in agreement with the content listed in the label with the suitability of 94 - 100 %.

Keywords: ascorbic acid, carbon paste electrode, crown ether, differential pulse voltammeter

PENDAHULUAN

Asam askorbat (AA) atau vitamin C merupakan vitamin yang larut dalam air dan dibutuhkan pada proses metabolisme, biosintesis kolagen, karnitin, dan berbagai neurotransmitter. Banyaknya manfaat AA untuk tubuh manusia dengan jumlah tertentu menuntut adanya suatu analisis kuantitatif terhadap kontrol kualitas AA. Berbagai metode telah dilakukan untuk analisis kuantitatif AA, misalnya spektrofotometri (Aydogmus *et al.*, 2002), FIA (*Flow Injection Analysis*) (Grudpan *et al.*, 1999), titrasi iodometri (Harvey, 2000), fluorometri (Perez *et al.*, 2001), HPLC (Kutnink *et al.*, 1987), dan GC/MS (Deutsch, 2002). Metode-metode tersebut memerlukan waktu yang cukup lama dan instrumennya cukup mahal, walaupun memiliki sensitivitas yang baik. Berdasarkan hal tersebut diperlukan adanya metode alternatif yang memudahkan untuk identifikasi AA, antara lain dengan menggunakan metode voltametri. Voltametri merupakan salah satu metode elektroanalisis yang digunakan untuk mengetahui informasi elektrokimia dari analit dengan cara memberikan potensial sehingga dapat diketahui hubungan antara arus yang dihasilkan terhadap potensial yang diberikan. Keuntungan dari metode ini diantaranya adalah kecepatan analisis, instrumentasi sederhana, dan murah (Wang, 1994).

Analisis terhadap AA dengan teknik voltametri memerlukan elektroda kerja. Salah satu elektroda kerja yang sering digunakan yaitu elektroda pasta karbon. Elektroda ini memiliki beberapa kelebihan diantaranya kisaran potensial yang lebar, arus dasar rendah, murah dan cocok untuk berbagai sensor dan aplikasi deteksi. Kinerja elektroda pasta karbon dapat ditingkatkan dengan cara dimodifikasi secara kimia. Modifikasi secara kimia digunakan untuk melindungi dari gangguan oleh ion lainnya, sehingga memiliki respon elektroda yang stabil (Wang, 1994). Beberapa elektroda pasta karbon untuk analisis AA yang telah dimodifikasi secara kimia seperti elektroda pasta karbon termodifikasi *cobalt phthalocyanine* dengan limit deteksi 3,6904 μM (Wring *et al.*, 1990).

Modifier yang sering digunakan pada elektroda pasta karbon adalah suatu senyawa pengompleks, antara lain eter mahkota (*crown ether*). Eter mahkota dapat membentuk kompleks dengan sejumlah kation termasuk ion logam alkali seperti kalium dan natrium, dan juga NH_4^+ . Eter mahkota dapat mengikat logam dan kation amonium organik, jika

suatu molekul/ion masuk ke dalam rongga makrosiklik. Beberapa penulis telah melaporkan bahwa eter mahkota mengandung oksigen yang mampu membentuk kompleks dengan ion logam transisi, meskipun ikatannya lemah, namun digunakan dalam pembuatan elektroda selektif ion. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ada korelasi antara jari-jari kavitas (*cavity*) dengan jari-jari kation logam alkali dan alkali tanah (Lamb *et al.*, 1979).

Arus puncak dalam analisis senyawa elektroaktif dipengaruhi oleh pH larutan analit. AA merupakan senyawa hidroksil yang bersifat asam dengan $pK_{a1} = 4,17$ dan $pK_{a2} = 11,5$. Hal ini disebabkan AA memiliki ikatan rangkap terkonjugasi dan bentuk resonansinya sebagai anion terdeprotonasi yang sangat stabil. Sensivitas yang tinggi dari AA akan terjadi pada pH disekitar nilai pK_a -nya. Tetapi dengan adanya modifikasi elektroda pasta karbon menyebabkan terjadinya pergeseran potensial puncak oksidasi AA (Raof *et al.*, 2007). Oleh karena itu, optimasi pH larutandiperlukan dalam penelitian ini untuk mendapatkan kondisi optimum oksidasi elektrokatalitik dari AA.

Pada penelitian ini akan dilakukan pembuatan elektroda pasta karbon termodifikasi eter mahkota untuk analisis kuantitatif AA secara *differential pulse voltammetry* (DPV). Elektroda pasta karbon termodifikasi dibuat dengan mencampurkan grafit, paraffin cair, dan eter mahkota (dibenzo-18-Crown-6). Grafit digunakan sebagai bahan elektroda karena mempunyai daya hantar listrik yang baik, bersifat inert, dan memiliki rentang potensial yang lebar. Parafin cair digunakan sebagai pengikat karena dalam pengukuran tidak ikut bereaksi (inert) dan stabil dalam campuran (Svancara *et al.*, 2002). Penggunaan eter mahkota yang sebelumnya hanya digunakan sebagai *modifier* dalam analisis logam alkalidan ion logam transisi, diharapkan dapat digunakan sebagai *modifier* untuk analisis senyawa organik seperti asam askorbat. Sifat semi polar yang dimiliki dibenzo-18-Crown-6 merupakan senyawa yang baik untuk antarfase pada permukaan elektroda, diharapkan dapat menjerat/mengikat AA. Elektroda ini diharapkan memiliki nilai limit deteksi yang rendah.

METODE PENELITIAN

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah asam askorbat (Wako), dibenzo-18- crown-6 (Wako), serbuk grafit (Wako), parafin cair (Wako), KCl (Merck), larutan asam asetat (Merck), asam borat (Merck), dan asam fosfat (Merck), $K_3Fe(CN)_6$ (Merck), $K_4Fe(CN)_6$ (Merck), dan air suling. Adapun peralatan yang digunakan diantaranya: potensiostat (Ingsens 1030), adaptor DC 12 V, elektroda Ag/AgCl (KCl 0,1 M) sebagai elektroda pembanding, elektroda platina sebagai elektroda pembantu,

seperangkat pHmeter digital (Mother tool PH-230SD), neraca analitik (Shimadzu), pengaduk magnetik (Thermoline), pipet mikro 100 - 1000 uL (Socorex), pipet mikro 10 - 100 uL (Biohit), pipet mikro 0,5 - 10 uL (Biohit), kawat tembaga, tabung elektroda mikro (Pyrex), dan peralatan gelas yang umum digunakan.

Pembuatan buffer Britton-Robinson 0,1 M

Pembuatan larutan buffer Britton Robinson 0,1 M dilakukan dengan mencampur masing-masing 0,025 mol asam borat, asam asetat, dan asam ortofosfat dilarutkan dengan akuades dalam labu 250 mL. Campuran larutan dibuat dengan pH 2 - 12 dengan pengatur pH menggunakan larutan NaOH 0,1 M.

Pembuatan Elektroda Kerja



Gambar 1. Konstruksi elektroda pasta karbon.

Kawat tembaga (Cu) dengan selubung plastik berdiameter 1 mm dipotong sepanjang 5 cm. Kawat tembaga ini dimasukkan ke dalam elektroda yang terbuat dari kaca dan disisakan sedikit ruang untuk tempat pasta pada bagian bawah \pm 5 mm kemudian direkatkan. Elektroda pasta karbon dibuat dengan menyiapkan 100 mg grafit dan 35 μ L parafin cair, sedangkan eter mahkota komposisinya dibuat dengan variasi 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; dan 1,4 % dari berat grafit. Karbon grafit, liquid parafin, dan eter mahkota ditempatkan dalam mortar kemudian digerus sampai terbentuk pasta karbon yang homogen. Pasta karbon yang terbentuk kemudian ditekan secara manual ke dalam lubang di bagian bawah elektroda. Selanjutnya elektroda digosok pada kertas timbang sampai permukaannya halus dan rata. Konstruksi elektroda pasta karbon ditunjukkan pada Gambar 1.

Penentuan Komposisi Optimum Modifier Eter Mahkota

Penentuan komposisi *modifier* yang paling optimum dalam analisis asam askorbat dilakukan dengan metode DPV dengan elektroda pasta karbon yang dimodifikasi digunakan sebagai elektroda kerja (W). Elektroda pasta karbon yang termodifikasi

dibenzo-18-crown-6 dimasukkan ke dalam sel voltametri yang berisi 5 mL larutan asam askorbat 1 mM dalam larutan KCl 0,1 M lalu dilakukan pengukuran arus pada potensial -200 mV sampai 800 mV dengan kecepatan *scan* 0,1 V/detik. Arus puncak voltamogram dihubungkan terhadap komposisi dibenzo-18-crown-6 untuk mengetahui komposisi dibenzo-18-crown-6 yang menghasilkan arus optimum.

Penentuan pH Optimum Analisis Asam Askorbat dengan Elektroda Pasta Karbon Termodifikasi Eter Mahkota

Penentuan pH optimum dalam analisis asam askorbat dengan elektroda pasta karbon dengan komposisi *modifier* optimum dilakukan dengan membuat 10 mL larutan induk asam askorbat 10 mM. Larutan buffer Britton-Robinson dibuat dengan pH bervariasi dari 2-12. Sebanyak 5 mL larutan uji berupa AA 1 mM dalam larutan buffer dengan pH 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, dan 12. Larutan uji dimasukkan ke dalam sel voltametri. Pengukuran dilakukan dengan metode DPV. Elektroda yang digunakan adalah elektroda Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding, platina (Pt) sebagai pembantu dan elektroda pasta karbon dengan *modifier* optimum sebagai elektroda kerja.

Penentuan Rentang Konsentrasi Linear dan Limit Deteksi

Pengukuran rentang konsentrasi linear dan limit deteksi dilakukan dengan menggunakan metode DPV. Pengukuran rentang konsentrasi linier diamati dengan mengukur arus larutan asam askorbat dalam rentang konsentrasi 2, 5, 10, 20, 50, 100, dan 200 μM pada kondisi pH optimum dan komposisi elektroda pasta karbon dengan *modifier* optimum. Data voltamogram larutan standar asam askorbat diolah untuk mendapatkan persamaan garis regresi linier.

Konsentrasi asam askorbat sampel diperoleh dengan mencari rata-rata (\bar{x}) dan standar deviasi (SD) dihitung dengan persamaan (1) dan persamaan (2).

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (1)$$

dan

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

Limit deteksi pengukuran sebagai konsentrasi terkecil yang masih memberikan sinyal analit yang dapat terukur oleh instrumen dapat ditentukan dengan persamaan berikut.

$$S = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y})^2}{n-2}} \times \sqrt{\frac{\sum (x_i)^2}{n \sum (x_i - \bar{x})^2}} \quad \text{dan} \quad LD = \frac{3 \times S}{b} \quad (3)$$

Keterangan:

b = slope

Penentuan Keberulangan Elektroda

Keberulangan pengukuran dilakukan dengan mengukur arus puncak larutan AA 1 mM sebanyak 10 kali pada kondisi pH optimum dan komposisi elektroda pasta karbon dengan *modifier* optimum. Presisi dalam hal keberulangan diukur dengan menghitung *relative standard deviation* (RSD_R) atau simpangan baku relatif dari beberapa ulangan dengan menggunakan persamaan (4).

$$RSD_R = \frac{SD}{\bar{x}} \times 100\% \quad (4)$$

Nilai presisi pengukuran dihitung dari hasil bagi nilai RSD dengan nilai konsentrasi rata-rata dari 10 kali pengulangan pengukuran menggunakan nilai Horwitz ($PRSD_R$) yang dihitung dengan persamaan (5).

$$PRSD_R = 2^{(1-(0,5 \times \text{Log} C))} \quad (5)$$

Keterangan:

C : konsentrasi

Nilai HorRat dihitung menggunakan persamaan berikut (6) (AOAC, 2004).

$$\text{HorRat} = \frac{RSD_R}{PRSD_R} \quad (6)$$

Penentuan Persen Perolehan Kembali

Larutan asam askorbat yang konsentrasinya telah diketahui dan berada pada daerah kurva kalibrasi standar asam askorbat diukur untuk mengetahui nilai persen perolehan kembali. Perbandingan konsentrasi yang diperoleh dari hasil pengukuran dengan konsentrasi sebenarnya memberikan nilai persen perolehan kembali. Nilai yang mendekati 100 % menunjukkan akurasi pengukuran yang baik.

Analisis Asam Askorbat pada Sampel

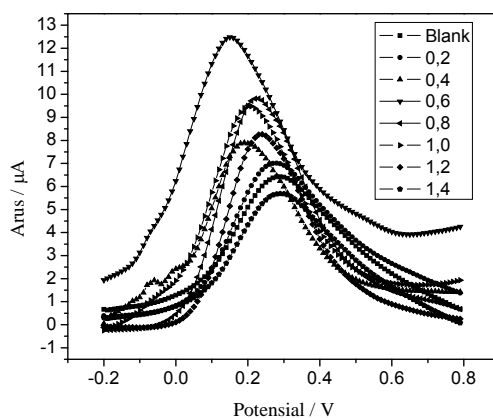
Analisis AA dilakukan pada sampel obat dan minuman yang dijual di pasaran. Sampel obat yang digunakan dalam penelitian ini adalah Sampel komersial A, B, C, dan D. Pengukuran kadar sampel dihitung dengan membuat kurva adisi standar yaitu plot

antara arus yang dihasilkan terhadap konsentrasi larutan standar yang ditambahkan. Nilai yang mendekati 100 % menunjukkan akurasi pengukuran yang baik.

PEMBAHASAN

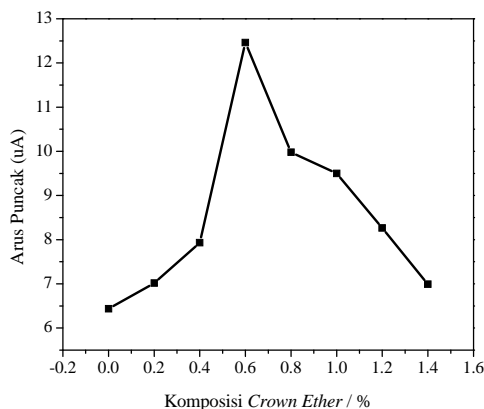
Penentuan Komposisi Optimum Modifier Eter Mahkota

Senyawa yang digunakan untuk modifikasi elektroda pasta karbon adalah dibenzo-18-crown-6 (eter mahkota). Dibenzo-18-crown-6 merupakan salah satu jenis eter mahkota secara umum yang dapat menyerap ion logam golongan I utama seperti K^+ dan Na^+ . Dibenzo-18-crown-6 sebagai modifier elektroda pasta karbon memberikan pengaruh terhadap voltamogram AA disebabkan adanya dua benzena yang akan mengurangi kepolaran dari eter mahkota sehingga memudahkan tersolvasi dalam parafin. Pengaruh penambahan *modifier* dipelajari dengan membandingkan voltamogram dari elektroda pasta karbon tanpa dan termodifikasi dibenzo-18-crown-6. Komposisi dibenzo-18-crown-6 dibuat dengan variasi 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; dan 1,4 % dari berat grafit yang digunakan dalam pembuatan elektroda pasta karbon. Larutan uji yang digunakan dalam pengukuran adalah AA dengan konsentrasi 1 mM dalam larutan KCl 0,1 mM. Hasil pengukuran ditunjukkan pada Gambar 2.



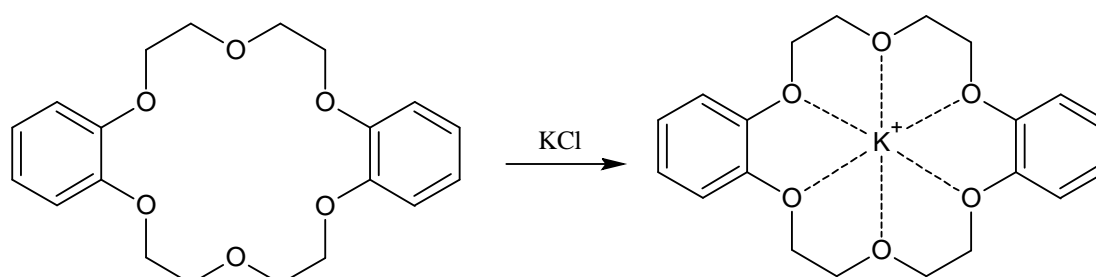
Gambar 2. Voltamogram DPV AA dengan elektroda pasta karbon tanpa dan termodifikasi dibenzo-18-crown-6.

Plot antara komposisi dibenzo-18-crown-6 ether dalam elektroda pasta karbon dengan arus puncak yang dihasilkan terdapat pada Gambar 3.



Gambar 3. Plot hubungan antara variasi komposisi dibenzo-18-*crown-6* dengan arus puncak.

Gambar 3 menunjukkan bahwa elektroda pasta karbon tanpa modifikasi dibenzo-18-*crown-6* memberikan arus puncak yang lebih rendah dalam pengukuran larutan yang mengandung AA 1 mM yaitu 6,346 μA , sedangkan pada voltamogram elektroda pasta karbon termodifikasi dibenzo-18-*crown-6* sebesar 0,6 % memberikan respon arus puncak paling tinggi terhadap larutan yang mengandung AA 1 mM, yaitu 12,461 μA .

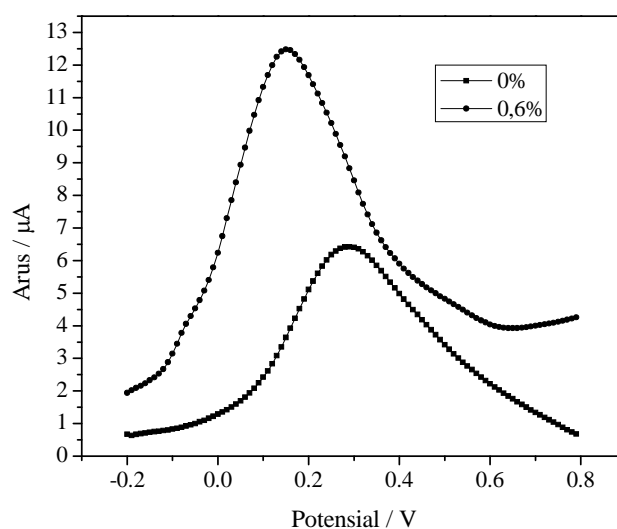


Gambar 4. Reaksi dibenzo-18-*crown-6* dengan larutan KCl.

Gambar 4 menunjukkan bahwa dibenzo-18-*crown-6* mampu membentuk kompleks dengan AA yang disebabkan adanya kation K^+ yang berasal dari larutan KCl. Adanya interaksi ion dipol kation K^+ dalam rongga dibenzo-18-*crown-6* membentuk ikatan ion yang bersifat lemah dengan ion AA. AA teradsorpsi pada permukaan elektroda dan memberikan respon arus puncak dengan potensial 154 mV vs Ag/AgCl (KCl 0,1 M). Puncak arus pada pengukuran merupakan arus yang timbul pada proses oksidasi AA.

Peningkatan arus puncak terjadi akibat peningkatan jumlah transfer elektron dari AA yang dimediasi oleh dibenzo-18-*crown-6*. Penurunan arus puncak pada konsentrasi dibenzo-18-*crown-6* lebih dari 0,6 % disebabkan makin tinggi konsentrasi dibenzo-18-*crown-6* akan menutupi grafit sehingga konduktivitasnya menurun (Balal et al., 2009).

Penurunan ini juga bisa disebabkan karena berkurangnya jumlah grafit di permukaan elektroda dengan penyisipan dibenzo-18-crown-6. Keberadaan dibenzo-18-crown-6 akan merenggangkan jarak antara partikel grafit sebagai penghantar elektron. Efektivitas elektrokatalitik tidak hanya dipengaruhi oleh luas permukaan elektroda, tetapi juga jarak antar partikel konduktor. Laju transfer elektron menurun akibat merenggangnya jarak partikel konduktor (Adekunle, 2010). Penurunan arus puncak di bawah 0,6 % disebabkan sedikitnya jumlah dibenzo-18-crown-6- K^+ , sehingga kompleks yang terbentuk dengan ion AA sedikit dan menghasilkan arus puncak yang rendah.

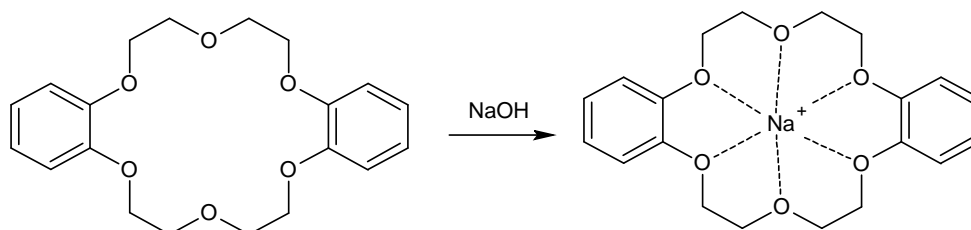


Gambar 5. Perbandingan voltamogram DPV EPK tanpa dan dengan dibenzo-18-crown-6.

Gambar 5 menunjukkan bahwa elektroda dengan komposisi termodifikasi dibenzo-18-crown-6 sebesar 0,6 % memiliki potensial puncak 154 mV dengan arus puncak 12,461 μA , sedangkan elektroda tanpa modifikasi memiliki potensial puncak 288 mV dengan arus puncak 6,346 μA . Potensial puncak elektroda termodifikasi dibenzo-18-crown-6 sebesar 0,6 % bergeser ke kiri dibandingkan dengan elektroda tanpa modifikasi. Hal ini menunjukkan dibenzo-18-crown-6 berfungsi sebagai media transfer elektron yang dapat menurunkan potensial oksidasi AA. Elektroda termodifikasi memberikan respon arus puncak yang lebih tinggi bila dibandingkan elektroda tanpa termodifikasi. Hal ini menunjukkan bahwa elektroda termodifikasi dibenzo-18-crown-6 sebesar 0,6 % memiliki sensitivitas yang tinggi untuk analisis AA. Dengan demikian, elektroda pasta karbon termodifikasi menghasilkan sensitivitas yang lebih tinggi dibandingkan tanpa modifikasi untuk analisis AA secara DPV.

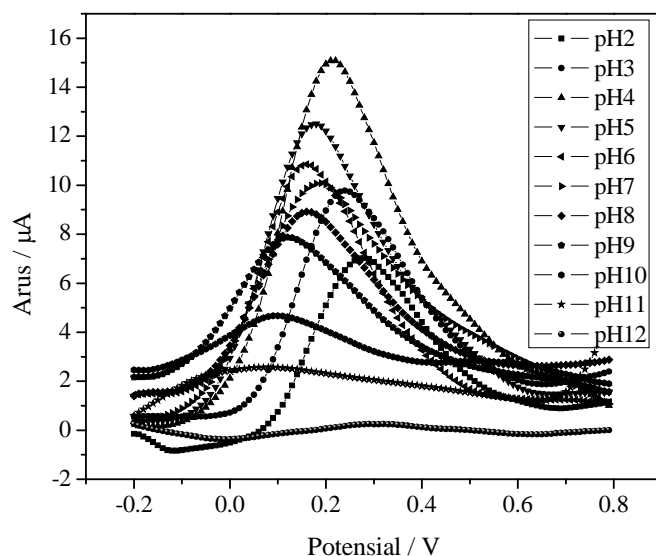
Penentuan pH Optimum Pengukuran

Elektroda pasta karbon termodifikasi dibenzo-18-*crown*-6 sebesar 0,6 % digunakan untuk menentukan kondisi optimum analisis AA. Pengukuran AA dilakukan dengan metode DPV. Kondisi pH berpengaruh terhadap pembentukan kompleks antara AA dengan dibenzo-18-*crown*-6. Pada kondisi pH yang tepat diharapkan semakin banyak kompleks yang terjadi pada permukaan elektroda sehingga akan menghasilkan arus puncak yang tinggi pada saat pengukuran.

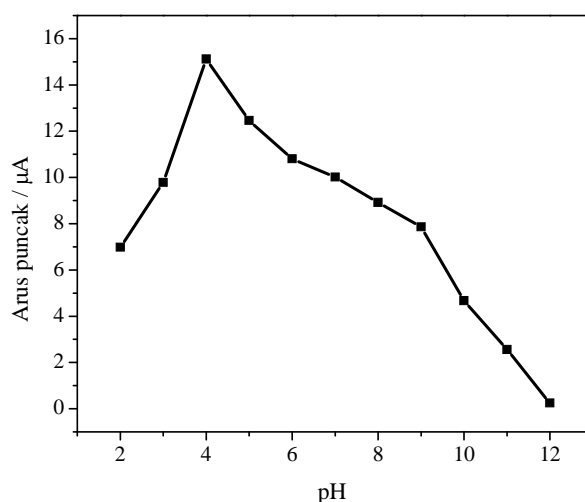


Gambar 6. Reaksi dibenzo-18-*crown*-6 dengan NaOH dari Buffer.

Gambar 6 menunjukkan bahwa ion Na^+ yang berasal dari larutan buffer berinteraksi dengan dibenzo-18-*crown*-6 yang akan membentuk kompleks positif membentuk ikatan ion lemah terhadap ion AA. Hasil pengukuran ditunjukkan pada Gambar 7.



Gambar 7. Voltamogram DPV AA dengan variasi pH larutan.

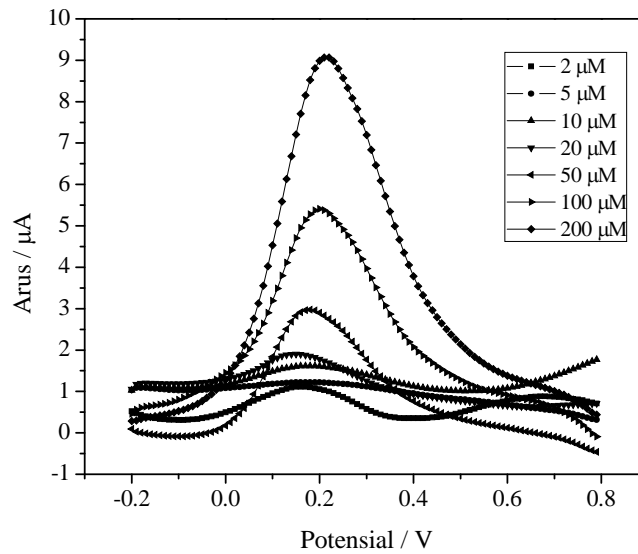


Gambar 8. Plot hubungan antara pH dengan arus puncak

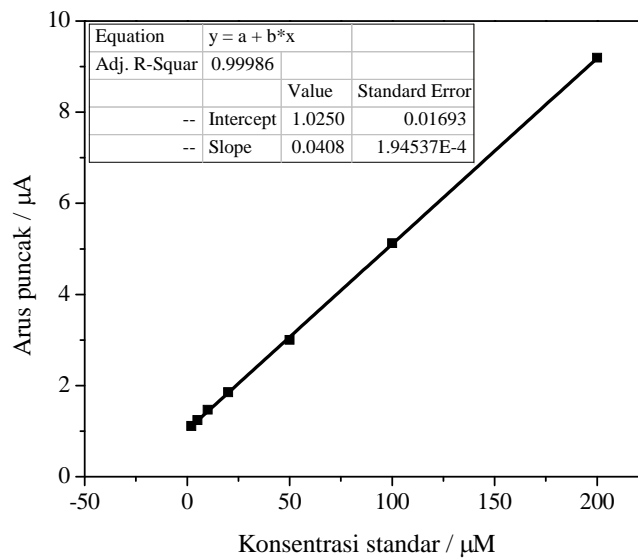
Gambar 8 menunjukkan bahwa arus puncak anodik meningkat dari pH 2 menuju pH 4. Hal ini disebabkan pada pH 2 dan 3 kesetimbangan dari reaksi akan berpindah ke arah kiri sehingga AA dalam bentuk molekul lebih banyak dari pada bentuk ionnya. Terlalu banyaknya H^+ pada larutan akan mempengaruhi pergerakan kecepatan transfer ion sehingga tidak dapat menghasilkan arus yang optimum. Penurunan arus puncak di atas pH 4 disebabkan karena banyaknya ion OH^- sehingga bersaing dengan ion AA pada larutan. Arus puncak optimum diperoleh pada pH 4 karena pada kondisi pH yang asam tersebut AA berada dalam bentuk ion bebasnya, sehingga gugus-gugus karboksilat yang berinteraksi dengan ion kompleks positif dibenzo-18-*crown*-6- Na^+ pada permukaan elektroda membentuk kompleks dengan dibenzo-18-*crown*-6. Pada kondisi pH optimum ini analisis AA secara DPV menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi dibenzo-18-*crown*-6 memberikan arus puncak pada daerah potensial 214 mV vs Ag/AgCl (KCl 0,1 M), dengan arus puncak 15,108 μA .

Daerah Konsentrasi Linear

Linearitas adalah kemampuan metode analisis menghasilkan respon yang secara langsung proporsional terhadap konsentrasi analit. Linearitas AA ditentukan dengan membuat deret larutan standar AA dengan konsentrasi 2, 5, 10, 20, 50, 100, dan 200 μM dalam kondisi optimum. Gambar 9 menunjukkan semakin tinggi konsentrasi semakin tinggi arus puncak yang dihasilkan.



Gambar 9. Voltamogram DPV pengukuran rentang konsentrasi linear dengan DPV



Gambar 10. Plot hubungan konsentrasi dengan arus puncak.

Pada Gambar 10 terlihat rentang linear dari konsentrasi 2-200 μM AA yang memberikan intersep sebesar 1,0251 dan slope sebesar 0,0408 sehingga diperoleh persamaan linear $y = 1,0251 + 0,0408x$. Pembuatan kurva linear ini bertujuan untuk mengetahui daerah rentang kerja yang baik dari kelinearan standar dalam pengukuran AA. Rentang konsentrasi ini memiliki kolerasi yang linear antara konsentrasi AA dengan arus yang dihasilkan, dengan nilai R^2 sebesar 0,99986. Hal ini didasarkan pada pendapat Fisher

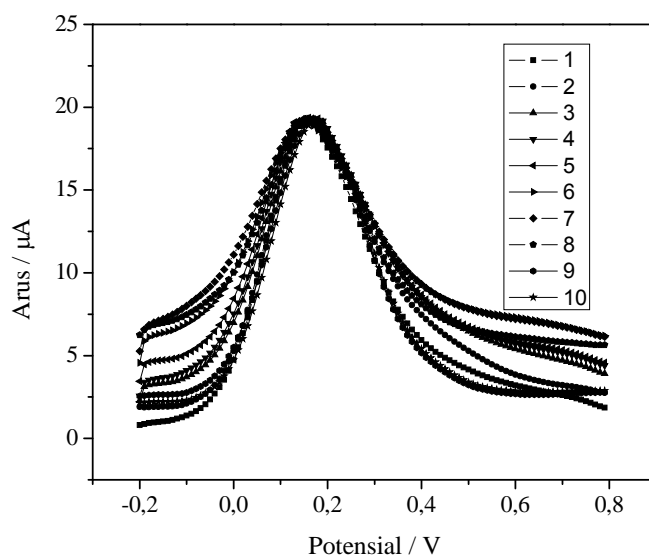
(1974) yang menyebutkan bahwa tingkat hubungan nilai korelasi R dengan rentang 0,80-1,0 memiliki hubungan kelinearan yang sangat kuat.

Limit Deteksi

Limit deteksi yang diperoleh dari rentang konsentrasi linear 2-200 μM yaitu sebesar 1,24 μM . Ini berarti bahwa AA pada konsentrasi tersebut masih dapat dibedakan dengan blanko. Limit deteksi yang diperoleh lebih rendah jika dibandingkan dengan elektroda pasta karbon dimodifikasi secara yaitu elektroda pasta karbon termodifikasi *cobalt phthalocyanine* dengan limit deteksi 3,6904 μM (Wring *et al.*, 1990).

Keberulangan Elektroda

Keberulangan elektroda pasta karbon termodifikasi dibenzo-18- *crown*-6 dalam analisis AA ditentukan dengan melakukan pengukuran berulang sebanyak 10 kali secara terhadap larutan AA 1 mM pada kondisi optimum. Pengukuran dilakukan secara berulang menggunakan 10 buah elektroda termodifikasi yang berbeda dengan kondisi larutan dan pengukuran menggunakan metode DPV. Hal ini dilakukan untuk melihat kestabilan arus puncak yang dihasilkan. Voltamogram arus puncak hasil pengukuran ditunjukkan pada Gambar 11.



Gambar 11. Voltamogram DPV keberulangan EPK termodifikasi dibenzo-18- *crown*-6.

Berdasarkan pengukuran keberulangan seperti yang ditunjukkan pada Gambar 11 dapat dilihat bahwa teknik pengukuran memberikan hasil yang hampir sama. Kestabilan sinyal dan ketelitian analitik dari teknik pengukuran ini dapat dilihat dari standar deviasi

yang diperoleh. Nilai RSD_R yang diperoleh sebesar 0,42 % sedangkan $PRSD_R$ sebesar 5,66 %. Dari hasil tersebut nilai HorRat yang diperoleh sebesar 0,0742 tampak bahwa nilai HorRat hasil pengukuran dengan metode ini lebih kecil dari 2.

Perolehan Kembali

Penentuan perolehan kembali bertujuan untuk mengetahui keakuratan hasil analisis. Penentuan nilai persen perolehan kembali dilakukan dengan mengukur larutan standar yang telah diketahui konsentrasinya dan berada pada rentang konsentrasi dari kurva kalibrasi yang dimiliki. Perolehan kembali ditentukan dengan mengukur larutan standar AA 100 μM dengan ulangan sebanyak 3 kali. Kurva kalibrasi larutan standar yang digunakan adalah kurva pada Gambar 10 dengan persamaan regresi linear yaitu $y = 1,02505 + 0,0408x$ dan nilai $R^2 = 0,99986$. Pada persamaan tersebut dapat dihitung kadar AA dari larutan standar AA 100 μM dengan memasukkan nilai arus ke dalam persamaan regresi. Perolehan kembali juga dapat dihitung dengan membagi konsentrasi hasil pengukuran dengan kadar standar yang sudah diketahui dikalikan 100 %. Hasil yang diperoleh dari perolehan kembali larutan standar AA dengan konsentrasi AA 100 μM adalah 101,31 % dan hasil pengukuran pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil pengukuran arus puncak larutan standar AA 100 μM

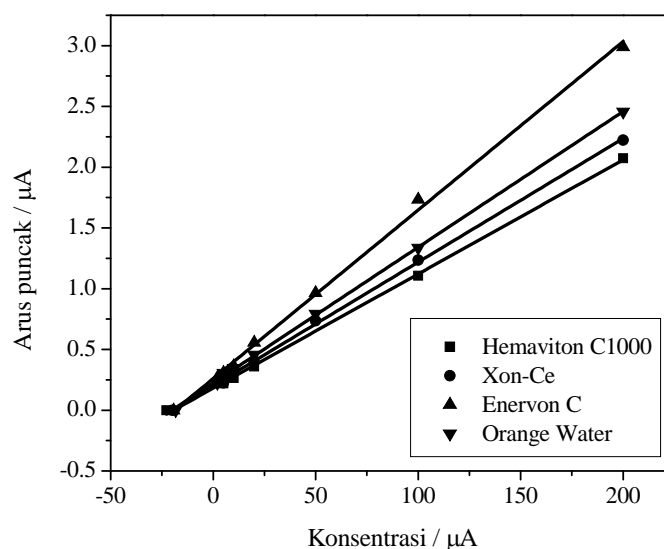
Pengulangan	Arus Puncak (μM)	Perolehan kembali (%)
1	5,183	101,91
2	5,159	101,32
3	5,134	100,71

Perolehan kembali yang baik untuk larutan dengan konsentrasi 100 μM adalah pada rentang 80-110 % yang dijelaskan dalam AOAC (1998). Jadi hasil yang diperoleh dengan metode ini sangat akurat.

Analisis Sampel

Analisis sampel ditentukan dengan mengukur kadar AA pada sampel yang dijual di pasaran. Sampel yang digunakan dalam penelitian ini adalah sampel AA berupa tablet dan minuman. Pengukuran dilakukan sesuai dengan kondisi optimum yang diperoleh pada tahapan penelitian sebelumnya. Pengukuran kadar sampel dihitung dengan membuat kurva adisi standar yang ditambahkan yaitu plot antara arus yang dihasilkan terhadap konsentrasi

larutan standar. Kesesuaian hasil dapat dihitung dengan membagi kadar hasil pengukuran dengan kadar dalam label dikalikan 100 %.



Gambar 12. Plot hubungan konsentrasi dengan arus puncak sampel.

Pengukuran terhadap sampel AA yaitu sampel A, B, C, dan D dilakukan dengan metode voltametri pulsa diferensial. Hasil pengukuran kadar AA pada sampel obat pasaran dapat dilihat pada Tabel 2. Dari persen kesesuaian yang diperoleh masing-masing sampel mendekati kadar pada label sampel.

Tabel 2. Pengukuran hasil perolehan kembali sampel AA dengan standar adisi

Sampel	Konsentrasi pada Label (μM)	Konsentrasi Hasil Pengukuran (μM)	Kesesuaian Hasil (%)
A	50	48	96
B	50	49	98
C	50	47	94
D	50	50	100

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil dari penelitian dan pembahasan di atas, maka dapat ditarik suatu simpulan bahwa komposisi elektroda pasta karbon termodifikasi yang terbaik adalah komposisi dengan dibenzo-18-Crown-6 sebesar 0,6 % dari berat grafit dalam buffer Britton-Robinson pH 4. Rentang konsentrasi linear pengukuran AA menggunakan elektroda pasta karbon termodifikasi dibenzo-18-crown-6 adalah pada rentang konsentrasi

2-200 μM dan limit deteksi sebesar 1,243 μM . Elektroda pasta karbon termodifikasi dibenzo-18-Crown-6 memiliki keberulangan yang baik (*reprodusibel*) dalam analisis AA secara DPV dengan nilai persen RSD_R yang diperoleh sebesar 0,42 % sedangkan PRSD_R sebesar 1,41 %. Persen perolehan kembali yang dimiliki EPK termodifikasi dibenzo-18-Crown-6 secara DPV sangat baik yaitu sebesar 101,31 %. Analisis AA pada sampel produk di pasaran yang mengandung AA dengan menggunakan EPK termodifikasi dibenzo-18-Crown-6 secara DPV menghasilkan persen kesesuaian masing-masing sebesar A 96 %; B 98 %; C 94 %; dan D 100 %.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih kepada Dirjen Dikti atas Hibah Penelitian Fundamental dengan nomor kontrak 175A.6/UN14.2/PNL.01.03.00/2013.

DAFTAR PUSTAKA

- Adekunle, A. S., 2010, *Electrochemical and Electrocatalytic Properties of Carbon Nanotubes Integrated with Selective Metal and Metal Oxide Nanoparticle*, Ph. D. Thesis, University of Pretoria, Pretoria .
- AOAC (Association of Official Analytical Chemist), 2004, *Definitions and Calculations of Horrat Values from Intralaboratory Data*, AOAC International, MD, Gaithersburg.
- AOAC (Association of Official Analytical Chemist), 1998, *Peer-Verified Methods Program Manual Policies and Procedures*, AOAC International, MD, Gaithersburg
- Aydogmus, Z., Muge, S. C., and Ustun, M.O., 2002, Determination of Ascorbic Acid in Vegetables by Derivative Spectrophotometry, *Journal of the Turkish Chemical Society*, vol. 26, pp. 697–704.
- Balal, K., Mohammad, H., Baharer, B., Ali, B., Maryam, H., and Morgan, Z., 2009, Zeolite Nanoparticle modified Carbon Paste Electrode as Biosensor for Determination of Dopamine and Tryptophan, *Journal of the Chinese Chemical Society*, vol. 56, pp. 789-796.
- Deutsch. C. J., 2002, Ascorbic Acid and Dehydroascorbic Acid Interconversion without Net Oxidation or Reduction, *Analytical Biochemistry*, vol. 247, no. 1, pp. 58-62.
- Fisher, R. A. and Yates, F., 1974, *Statistical Tables for Biological, Agricultural, and Medical Research*, Hafner, New York
- Grudpan, K., Kamfoo, K., and Jakmune, J., 1999, Flow Injection of Spectrophotometric or Conductometric Determination of Ascorbic Acid in a Vitamin C Tablet using Permanganate or Ammonia, *Talanta*, vol. 49, no. 5, pp. 1023–1026.

- Harvey, D., 2000, *Modern Analytical Chemistry*, The McGraw-Hill Companies Inc., New York.
- Kutnink, M. A., and Omaye, S. T., 1987, Determination of Ascorbic Acid, Erythorbic Acid, and Uric Acid in Cured Meats by High Performance Liquid Chromatography, *Journal of Food Science*, vol. 52, no. 1, pp. 53-56.
- Lamb, J. D., Izatt, R. M., Christensen, J. J., and Eatough, D. J., 1979, *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*, Plenum, New York.
- Raouf, J.B., Ojani, R., and Beitollahi, H., 2007, Electrocatalytic Determination of Ascorbic Acid at Chemically Modified Carbon Paste Electrode with 2,7-bis (Ferrocenyl ethynyl) Fluoren-9-one, *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 2, pp. 534–548.
- Svancara, I., Ogorevc, B., Hocevar, S.B., and Vytras, K., 2002, Perspectives of Carbon Paste Electrodes in Stripping Potentiometry, *Analytical Sciences*, vol. 18, pp. 95-100.
- Perez, R. T., Martínez, L.C., Tomás, V., and Fenol, J., 2001, Fluorimetric Determination of Total Ascorbic Acid by a Stopped-flow Mixing Technique, *Analyst*, vol. 126, no. 8, pp. 1436-1439.
- Wang, J., 1994, *Analytical Electrochemistry*, VCH Publisher, New York.
- Wring, Stephen A., Hart, J. P., and Birch, B. J., 1990, Voltammetric Behaviour of Ascorbic Acid at a Graphite-Epoxy Composite Electrode Chemically Modified with Cobalt Phthalocyanine and its Amperometric Determination in Multivitamin Preparations, *Analytica Chimica Acta*, vol. 229, pp. 63-70.