

**MODIFIKASI SCREEN PRINTED CARBON ELECTRODE DENGAN
POLIPIROL UNTUK PENENTUAN HIDROKUINON**
*(MODIFICATION OF SCREEN PRINTED CARBON ELECTRODE BY
POLYPYRROLE FOR DETERMINATION OF HYDROQUINONE)*

Khoirul Ngibad, Ani Mulyasuryani*, Diah Mardiana

Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Brawijaya, Jl. Veteran, Malang 65145 telp. (0341)
575838

*email : mulyasuryani@ub.ac.id

DOI : 10.20961/alchemy.v12i1.938

Received 01 December 201, Accepted 5 February 2016 , Published 01 March 2016

ABSTRAK

Elektropolimerisasi polipirol untuk penentuan hidrokuinon pada *screen printed carbon electrode* (SPCE) dilakukan menggunakan voltametri siklik. Elektropolimerisasi polipirol pada SPCE diawali dengan penentuan kondisi optimum voltametri siklik (potensial kerja, laju pindai, jumlah siklus) dan kondisi larutan (konsentrasi pirol dan KCl). Optimasi potensial kerja dipelajari pada 0 – 0,8; 0 – 0,9; 0 – 1 V, laju pindai pada 50, 100, 150 mV/detik dan jumlah siklus pada 5, 10, 15 siklus. Pengaruh konsentrasi pirol dipelajari pada 5, 50, 100 mM dan konsentrasi KCl pada 0,1; 0,5; 1 M. SPCE termodifikasi polipirol kemudian dicuci dengan akuademin dan dikeringkan pada suhu kamar. Keberhasilan elektropolimerisasi polipirol didasarkan pada tinggi arus puncak anodik dan katodik hidrokuinon. Kondisi optimum pada elektropolimerisasi polipirol diperoleh pada potensial kerja 0 – 0,9 V; laju pindai 100 mV/detik; jumlah siklus 10, konsentrasi pirol 50 mM dan KCl 0,5 M. SPCE termodifikasi polipirol dapat digunakan untuk penentuan hidrokuinon pada kisaran konsentrasi 5 – 100 μM dengan kepekaan 0,120 $\mu\text{A}/\mu\text{M}$ dan batas deteksi (S/N=3) 0,8 μM .

Kata kunci : hidrokuinon, polipirol, SPCE, voltametri

ABSTRACT

Electropolymerization of polypyrrole for determination of hydroquinone on screen printed carbon electrode (SPCE) was performed using cyclic voltammetry. Electropolymerization of polypyrrole on SPCE begins with determining the optimum conditions of cyclic voltammetry (working potential, scan rate, number of cycles) and the conditions of solution (pyrrole and KCl concentrations). The working potential were varied at 0 – 0.8; 0 – 0.9; 0 – 1 V. The variation of scan rate were 50, 100, 150 mV/s and number of cycles were 5, 10, 15 cycles. The influence of pyrrole concentration was studied by providing variation of 5, 50, 100 mM. Meanwhile, the KCl concentration were at 0.1; 0.5; 1 M. The SPCE modified with polypyrrole was washed with deionized water and was dried at room temperature. The prepared polypyrrole was analyzed and based on the high anodic and cathodic peak current of the hydroquinone, it is confirmed that the preparation was successfully conducted. The optimum conditions on electropolymerization of polypyrrole are at the working potential of 0 – 0.9 V; the scan rate 100 of mV/s; the number

of cycles 10, and at the pyrrole concentration of 50 mM and KCl concentration of 0.5 M. SPCE modified polypyrrole can determine the hydroquinone at the concentration range of 5 – 100 μ M with the sensitivity of 0.120 μ A/Mm and the detection limit (S/N = 3) of 0.8 μ M.

Keywords: hydroquinone; polypyrrole; SPCE; voltammetry

PENDAHULUAN

Modifikasi elektroda dengan polimer konduktor dapat meningkatkan kepekaan pengukuran dalam analisis kimia (Silva *and* Ferreira, 2012). Di antara jenis-jenis polimer konduktor, polipirrol telah digunakan untuk memodifikasi elektroda karena polipirrol memiliki konduktivitas listrik yang tinggi, mudah disintesis dalam pelarut air dan ketebalan film dapat dikendalikan dengan proses elektropolimerisasi (Kamalzadeh *and* Shahrokhian, 2014). Elektroda yang dimodifikasi dengan polipirrol telah diaplikasikan untuk pengukuran asam askorbat (Raouf *et al.*, 2005), atorvastatin (Kamalzadeh *and* Shahrokhian, 2014) dan epinefrin (Shahrokhian *and* Saberi, 2011). Dalam penelitian ini, *screen printed carbon electrode* (SPCE) yang dimodifikasi dengan polipirrol secara elektropolimerisasi digunakan untuk analisis hidrokuinon (H_2Q).

Parameter yang dipelajari pada penelitian ini adalah kondisi pengukuran dengan voltametri siklik yang meliputi potensial kerja, laju pindai, dan jumlah siklus elektropolimerisasi polipirrol. Menurut Tian *et al.* (2011), potensial kerja elektropolimerisasi polipirrol yang digunakan adalah 0 – 0,9 V terhadap Ag/AgCl. Semakin kecil laju pindai menyebabkan waktu yang digunakan dalam penggabungan antar radikal kation pirol menjadi lebih lama (Suratman, 2004). Mengacu pada penelitian Liand Lin (2007), untuk memperoleh jumlah siklus optimum dalam elektropolimerisasi polipirrol digunakan sebanyak 15 siklus. Parameter lain yang mempengaruhi keberhasilan elektropolimerisasi polipirrol adalah konsentrasi pirol dan KCl. Semakin besar konsentrasi pirol akan memperbanyak jumlah molekul polipirrol (Sayyah *et al.*, 2003). Elektropolimerisasi polipirrol juga dipengaruhi oleh konsentrasi elektrolit, yang salah satunya adalah KCl. Menurut Inzelt *et al.* (1999), elektrolit KCl menghasilkan konduktivitas polipirrol yang lebih besar daripada NaCl. Pengujian keberhasilan elektropolimerisasi polipirrol langsung diterapkan pada pengukuran H_2Q berdasarkan tinggi arus puncak anodik dan katodik H_2Q .

Menurut Peraturan Kepala Badan Pengawas Obat dan Makanan (BPOM) Republik Indonesia Tahun 2011, penggunaan H_2Q dalam kosmetik maksimal sebesar 0,02 % (1,82

mM). Oleh karena itu, metode pengukuran H₂Q yang sensitif dan akurat diperlukan untuk penentuan kadar H₂Q dalam kosmetik. Pengembangan metode pengukuran H₂Q dengan SPCE termodifikasi polipirol ini diharapkan dapat mendeteksi konsentrasi H₂Q secara sensitif, akurat dan teliti.

METODE PENELITIAN

Bahan Penelitian

Padatan KH₂PO₄ (*Merck*), K₂HPO₄.3H₂O (*Merck*), KCl (*Merck*), pirol (*Sigma-Aldrich*), padatan H₂Q (*Merck*) dan aquadem (*hydrobath*).

Peralatan dan Instrumentasi

pH meter (Trans Instrumens Senz pH), peralatan gelas, pipet mikro (Accumax pro), *screen printed carbon electrode* (SPCE) BI 1302 (Quasense Inc.) terdiri dari karbon sebagai elektroda kerja (*working electrode*) dan elektroda pembantu (*auxiliary electrode*) serta Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding (*reference electrode*), dan Potensistat/Galvanostat Uniscan PG581 yang terhubung dengan komputer.

Prosedur Penelitian

Optimasi Modifikasi SPCE dengan Polipirol

Polipirol disintesis dari monomer pirol secara elektropoimerisasi menggunakan teknik voltametri siklik dan didepositkan pada permukaan SPCE. Optimasi potensial kerja elektropolimerisasi polipirol dilakukan pada 0 – 0,8; 0 – 0,9; 0 – 1 V, laju pindai pada 50, 100, 150 mV/detik dan jumlah siklus pada 5, 10, 15 siklus. Pada optimasi kondisi larutan, dipelajari pengaruh konsentrasi pirol pada 5, 50, 100 mM, konsentrasi KCl pada 0,1; 0,5 dan 1 M dan pH pada 3, 5 dan 7. SPCE termodifikasi polipirol diaktivasi dalam larutan NaOH 0,1 M menggunakan voltametri siklik pada potensial 0 – 1,2 V sebanyak 10 siklus (Arrigan *and* Gray, 1999) kemudian dicuci dengan akuadem dan dikeringkan pada suhu kamar. *Scanning electron microscopy (SEM) Hitachi M300 Tabletop Microscope* digunakan untuk mengetahui morfologi permukaan SPCE termodifikasi polipirol.

Karakterisasi

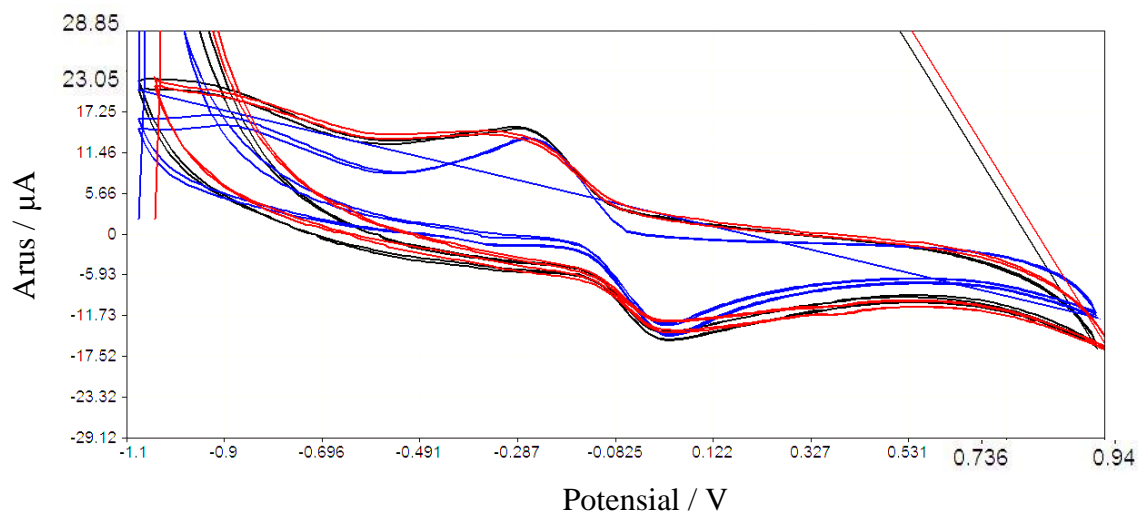
Karakterisasi yang dilakukan meliputi kisaran konsentrasi linear, kepekaan, dan batas deteksi. Karakterisasi dilakukan dengan mengukur H₂Q dalam larutan buffer fosfat 0,1 M pH 7 pada kisaran konsentrasi 0 – 100 µM menggunakan SPCE termodifikasi polipirol pada kondisi optimum. Pengukuran dilakukan menggunakan metode *differential*

pulse voltammetry (DPV) dengan tinggi denyut 0,35 V, laju pindai 10 mV/detik, lebar denyut 50 mdetik dan kisaran arus 100 μA .

PEMBAHASAN

Pengaruh Potensial Kerja

Dalam penelitian ini, polipirol disintesis dari monomer pirol dan didepositkan/ditempelkan pada permukaan SPCE sebagai lapisan film tipis. Pengujian keberhasilan elektropolimerisasi polipirol untuk pengukuran H_2Q didasarkan pada besar arus anodik (I_{pa}) dan katodik (I_{pk}) H_2Q . Gambar 1 menunjukkan hasil voltamogram siklik pengukuran H_2Q 100 μM pada optimasi potensial kerja dalam elektropolimerisasi polipirol. Berdasarkan hasil penelitian, potensial kerja elektropolimerisasi polipirol berpengaruh terhadap I_{pa} dan I_{pk} H_2Q seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1. Potensial kerja optimum dicapai pada rentang potensial kerja 0 – 0,9 V dengan I_{pa} dan I_{pk} H_2Q sebesar 11,51 μA dan 10,01 μA , masing-masing. Hasil tersebut diperoleh dengan kondisi pengukuran laju pindai 50 mV/detik, jumlah siklus 5, pirol 50 mM, dan KCl 0,1 M pada pelarut air.



Gambar 1. Voltamogram siklik H_2Q 100 μM dalam pelarut buffer fosfat 0,1 M pH 7 pada variasi potensial kerja dalam elektropolimerisasi polipirol dengan potensial kerja (hitam) 0 – 0,8 V; (biru) 0 – 0,9 V dan (merah) 0 – 1 V.

Tabel 1. Pengaruh potensial kerja elektropolimerisasi polipirol pada pengukuran H_2Q

SPCE	Rata-rata E_p dan I_p H_2Q				$ I_{\text{pa}}/I_{\text{pk}} $	ΔE_p (mV)
	E_{pa} (mV)	I_{pa} (μA)	E_{pk} (mV)	I_{pk} (μA)		
A	43	8,21	267,6	7,66	1,072	224,6
B	30,4	11,51	244,2	10,01	1,151	213,8
C	20,6	5,69	326,2	6,23	0,914	305,6

Ket: SPCE termodifikasi polipirol dengan potensial kerja (A) 0 – 0,8 V; (B) 0 – 0,9 V dan (C) 0 – 1 V

Apabila potensial kerja diturunkan menjadi 0 – 0,8 V mengakibatkan penurunan I_{pa} dan I_{pk} H₂Q. Hal tersebut dikarenakan pertumbuhan film polipirol pada permukaan SPCE belum maksimal yang dibuktikan dengan hasil pengukuran ketebalan film polipirol menggunakan mikrometer sekrup dari SPCE jenis A adalah paling rendah yaitu sebesar 10 μ M dibandingkan SPCE jenis B dan C. Ketebalan film tersebut meningkatkan terjadinya arus difusi H₂Q dari larutan ke permukaan elektroda. Di sisi lain, potensial kerja elektropolimerisasi polipirol 0 – 1 V juga menyebabkan penurunan I_{pa} dan I_{pk} H₂Q. Penurunan I_{pa} dan I_{pk} H₂Q tersebut menunjukkan terjadinya over-oksidasi pirol seperti yang dinyatakan oleh Garcia *et al.* (2012) yang disebabkan akibat terjadinya penurunan konduktivitas polipirol.

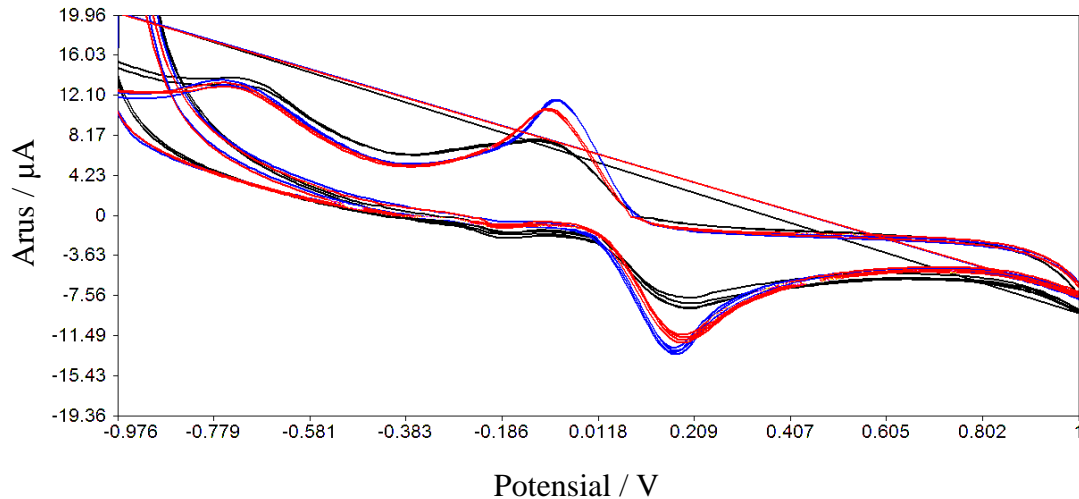
Berdasarkan Tabel 1 diketahui bahwa rasio I_{pa} dan I_{pk} H₂Q pada beberapa potensial kerja elektropolimerisasi polipirol adalah tidak sama dengan satu yang menunjukkan bahwa produk dari reaksi oksidasi dan reduksi adalah tidak stabil. Reversibilitas reaksi diketahui dari ΔE_p H₂Q. Dalam optimasi potensial kerja elektropolimerisasi polipirol, diperoleh ΔE_p H₂Q sebesar 213,8 – 305,6 mV. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa pada potensial kerja elektropolimerisasi polipirol, reaksi yang terjadi pada permukaan elektroda berlangsung secara irreversibel.

Pengaruh Laju Pindai

Gambar 2 menunjukkan hasil voltamogram siklik pengukuran H₂Q 100 μ M pada optimasi laju pindai dalam elektropolimerisasi polipirol. Hasil penelitian menunjukkan bahwa SPCE jenis A menghasilkan I_{pa} dan I_{pk} H₂Q yang paling rendah seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2. Kinetika elektroda SPCE jenis A dapat diketahui dari rasio I_{pa} dan I_{pk} H₂Q dengan harga paling jauh dari satu. Hal tersebut menunjukkan bahwa produk dari reaksi oksidasi dan reduksi yang dihasilkan dari SPCE jenis A adalah paling tidak stabil. Hal tersebut disebabkan oleh waktu reaksi elektropolimerisasi polipirol yang paling lama sehingga memperbanyak jumlah film polipirol dan menyebabkan terjadinya penumpukan film polipirol pada permukaan SPCE. Hal tersebut dibuktikan dengan hasil pengukuran ketebalan film SPCE jenis A yang paling besar yaitu sebesar 40 μ M dibandingkan SPCE jenis B dan C. Penumpukan film polipirol dapat menghambat terjadinya arus difusi H₂Q dari larutan ke permukaan elektroda.

Harga I_{pa} dan I_{pk} H₂Q optimum dihasilkan pada SPCE jenis B dengan kondisi pengukuran potensial kerja 0 – 0,9 V; jumlah siklus 5; pirol 50 mM dan KCl 0,1 M pada pelarut air. Di sisi lain, SPCE jenis C menghasilkan penurunan harga I_{pa} dan I_{pk} H₂Q yang

tidak signifikan. Dalam optimasi laju pindai, besar ΔE_p H₂Q dari SPCE jenis A, B dan C adalah hampir sama sehingga dapat diketahui bahwa reaksi yang terjadi pada permukaan elektroda berlangsung secara irreversibel. Dengan demikian, kondisi optimum pengaruh laju pindai proses elektropolimerisasi polipirol pada pengukuran H₂Q adalah 100 mV/detik.



Gambar 2. Voltamogram siklik H₂Q 100 µM dalam pelarut buffer fosfat 0,1 M pH 7 pada variasi laju pindai dalam elektropolimerisasi polipirol dengan laju pindai (hitam) 50 mV/s; (biru) 100 mV/s dan (merah) 150 mV/s.

Tabel 2. Pengaruh laju pindai elektropolimerisasi polipirol pada pengukuran H₂Q

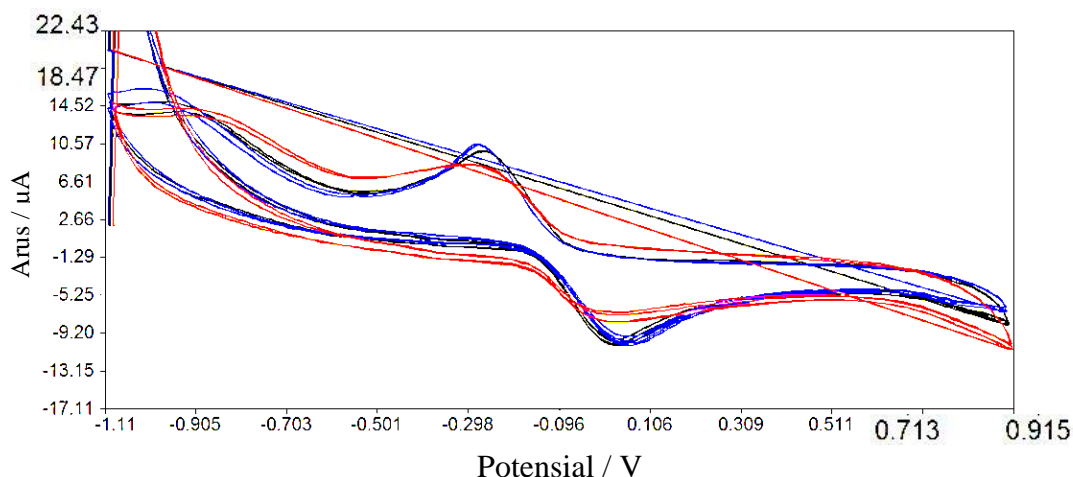
SPCE	Rata-rata E_p dan I_p H ₂ Q				$ I_{pa}/I_{pk} $	ΔE_p (mV)
	E_{pa} (mV)	I_{pa} (µA)	E_{pk} (mV)	I_{pk} (µA)		
A	177,6	3,83	94,50	5,29	0,724	82,50
B	164,6	9,56	80,14	10,45	0,915	84,46
C	178,0	9,17	91,19	10,24	0,895	86,81

Ket: SPCE termodifikasi polipirol dengan laju pindai (A) 50, (B) 100 dan (C) 150 mV/detik

Pengaruh Jumlah Siklus

Hasil voltamogram siklik pengukuran H₂Q 100 µM pada optimasi jumlah siklus dalam proses elektropolimerisasi polipirol pada SPCE ditunjukkan pada Gambar 3. Berdasarkan Tabel 3 diketahui bahwa jumlah siklus elektropolimerisasi polipirol optimum adalah sebanyak 10 siklus yang ditunjukkan dengan I_{pa} dan I_{pk} H₂Q yang paling besar. Selain itu, elektropolimerisasi pirol sebanyak 10 siklus tersebut menghasilkan rasio I_{pa} dan I_{pk} yang paling mendekati harga satu dan harga ΔE_p yang paling kecil. Hasil tersebut diperoleh dengan kondisi pengukuran potensial kerja 0 – 0,9 V; laju pindai 100 mV/detik; pirol 50 mM dan KCl 0,1 M pada pelarut air.

Apabila jumlah siklus dikurangi menjadi 5 siklus menyebabkan penurunan I_{pa} dan I_{pk} H_2Q . Hal tersebut disebabkan reaksi elektropolimerisasi polipirol belum mampu membentuk polipirol dengan rantai panjang. Apabila jumlah siklus ditambah menjadi 15 siklus juga menyebabkan penurunan I_{pa} dan I_{pk} H_2Q . Jumlah siklus yang banyak meningkatkan jumlah kation radikal pirol yang dipolimerisasi dan menyebabkan penumpukan film polipirol dengan rantai yang terlalu panjang yang dibuktikan dengan ketebalan film yang dihasilkan adalah paling besar yaitu 35 μM .



Gambar 3. Voltamogram siklik H_2Q 100 μM dalam pelarut buffer fosfat 0,1 M pH 7 pada variasi jumlah siklus dalam elektropolimerisasi polipirol dengan jumlah siklus (hitam) 5 siklus; (biru) 10 siklus dan (merah) 15 siklus.

Tabel 3. Pengaruh jumlah siklus elektropolimerisasi polipirol pada pengukuran H_2Q

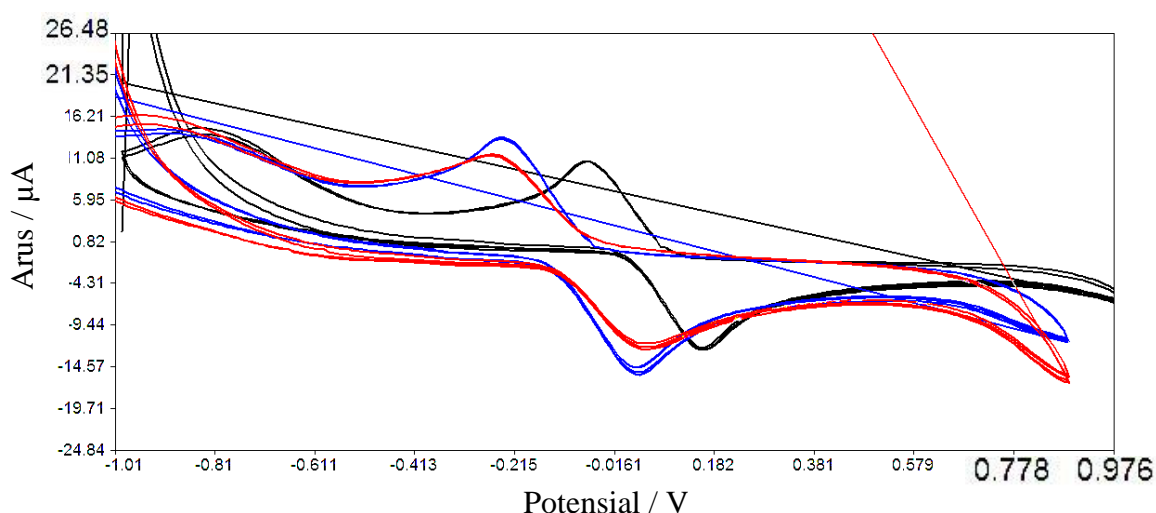
SPCE	Rata-rata E_p dan I_p H_2Q				$ I_{pa}/I_{pk} $	ΔE_p (mV)
	E_{pa} (mV)	I_{pa} (μA)	E_{pk} (mV)	I_{pk} (μA)		
A	28,32	7,52	257,4	8,05	0,933	229,08
B	42,36	10,5	259,4	10,3	1,022	217,04
C	12,34	4,37	265,0	5,41	0,808	252,66

Ket: SPCE termodifikasi polipirol dengan jumlah siklus (A) 5, (B) 10 dan (C) 15 siklus

Pengaruh Konsentrasi Pirol

Gambar 4 menunjukkan hasil voltamogram siklik pengukuran H_2Q 100 μM pada optimasi konsentrasi pirol yang digunakan dalam proses elektropolimerisasi polipirol. Berdasarkan Tabel 4, perubahan konsentrasi memberikan perbedaan pada I_{pa} dan I_{pk} H_2Q . Konsentrasi pirol optimum dicapai pada konsentrasi 50 mM dengan kondisi pengukuran potensial kerja 0 – 0,9 V; laju pindai 100 mV/detik; jumlah siklus 10, dan konsentrasi KCl 0,1 M pada pelarut air. Saat konsentrasi pirol 5 mM harga I_{pa} dan I_{pk} H_2Q rendah kemudian meningkat untuk konsentrasi 50 mM dan turun kembali untuk konsentrasi 100 mM. Film polipirol memberikan peranan pada proses transfer elektron untuk terjadinya reaksi H_2Q sehingga menentukan harga I_{pa} dan I_{pk} H_2Q . Saat konsentrasi pirol 5 mM, film polipirol

yang terbentuk sangat sedikit, sehingga elektron yang dapat ditransfer juga rendah. Sebaliknya untuk konsentrasi pirol 100 mM, meskipun film polipirol yang terbentuk banyak namun terjadinya film polipirol yang berlapis atau bertumpuk memungkinkan terjadinya hambatan laju difusi H₂Q dari larutan menuju permukaan elektroda. Hal tersebut sesuai dengan literatur bahwa senyawa elektroaktif dapat berdifusi melalui film polimer konduktor sebelum transfer elektron terjadi pada elektroda di mana polimer konduktor didepositkan. Dalam hal ini, polimer konduktor dapat menghalangi laju difusi dari larutan ke permukaan elektroda dan tidak berpartisipasi dalam reaksi transfer elektron (Bobacka and Ivaska, 2010).



Gambar 4. Voltamogram siklik H₂Q 100 μM dalam pelarut buffer fosfat 0,1 M pH 7 pada variasi konsentrasi pirol dalam dalam elektropolimerisasi polipirol dengan konsentrasi pirol (hitam) 5 mM; (biru) 50 mM dan (merah) 100 mM.

Tabel 4. Pengaruh konsentrasi pirol pada elektropolimerisasi polipirol untuk pengukuran H₂Q

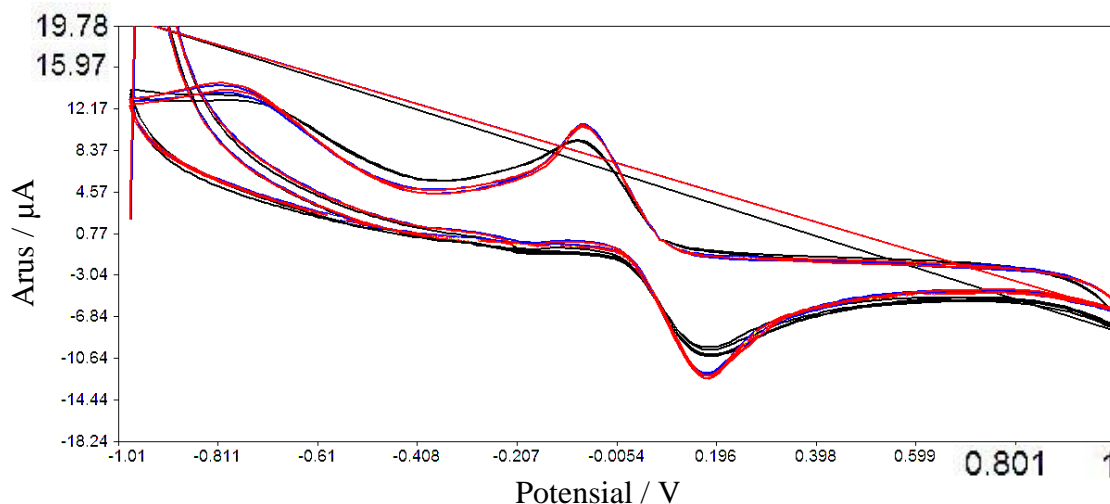
SPCE	Rata-rata E_p dan I_p H ₂ Q				$ I_{pa}/I_{pk} $	ΔE_p (mV)
	E_{pa} (mV)	I_{pa} (μA)	E_{pk} (mV)	I_{pk} (μA)		
A	156,4	10,18	62,98	11,18	0,910	93,42
B	21,66	11,22	227,8	12,58	0,891	206,1
C	37,04	6,30	258,4	8,01	0,785	221,4

Ket: SPCE termodifikasi polipirol dengan konsentrasi pirol (A) 5, (B) 50 dan (C) 100 mM

Tabel 4 juga menunjukkan rasio I_{pa} dan I_{pk} H₂Q pada beberapa konsentrasi pirol adalah tidak sama dengan satu. Hal tersebut menunjukkan bahwa produk dari reaksi oksidasi dan reduksi adalah tidak stabil. Dalam optimasi konsentrasi pirol, diperoleh ΔE_p H₂Q sebesar 93,42 – 221,4 mV yang berarti reaksi yang terjadi pada permukaan elektroda berlangsung secara irreversibel. Dengan demikian, untuk proses elektropolimerisasi polipirol pada SPCE dalam kondisi optimum digunakan konsentrasi pirol sebesar 50 mM.

Pengaruh Konsentrasi KCl

Hasil voltamogram siklik pengukuran H₂Q 100 μ M pada optimasi konsentrasi KCl dalam proses elektropolimerisasi polipirol pada SPCE ditunjukkan pada Gambar 5. Hasil pengukuran pada Tabel 5 menunjukkan bahwa konsentrasi KCl optimum adalah sebesar 0,5 dengan kondisi pengukuran potensial kerja 0 – 0,9 V; laju pindai 100 mV/detik; jumlah siklus 10, dan konsentrasi pirol 50 mM pada pelarut air.



Gambar 5. Voltamogram siklik H₂Q 100 μ M dalam pelarut buffer fosfat 0,1 M pH 7 pada variasi konsentrasi KCl dalam elektropolimerisasi polipirol dengan konsentrasi KCl (hitam) 0,1 M; (biru) 0,5 M dan (merah) 1 M.

Tabel 5. Pengaruh konsentrasi KCl dalam elektropolimerisasi polipirol pada pengukuran H₂Q

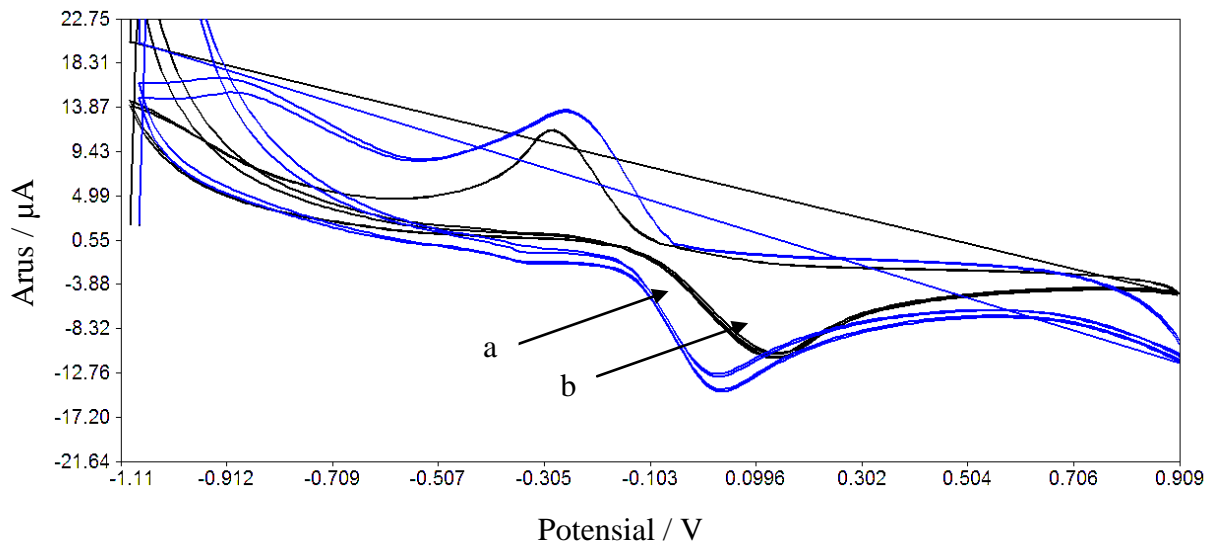
SPCE	Rata-rata E_p dan I_p H ₂ Q				$ I_{pa}/I_{pk} $	ΔE_p (mV)
	E_{pa} (mV)	I_{pa} (μ A)	E_{pk} (mV)	I_{pk} (μ A)		
A	173,2	7,51	69,32	7,43	1,010	103,8
B	167,6	10,66	61,72	10,43	1,022	105,8
C	171,6	10,30	70,20	10,25	1,004	101,4

Ket: SPCE termodifikasi polipirol dengan konsentrasi KCl (A) 0,1; (B) 0,5 dan (C) 1 M

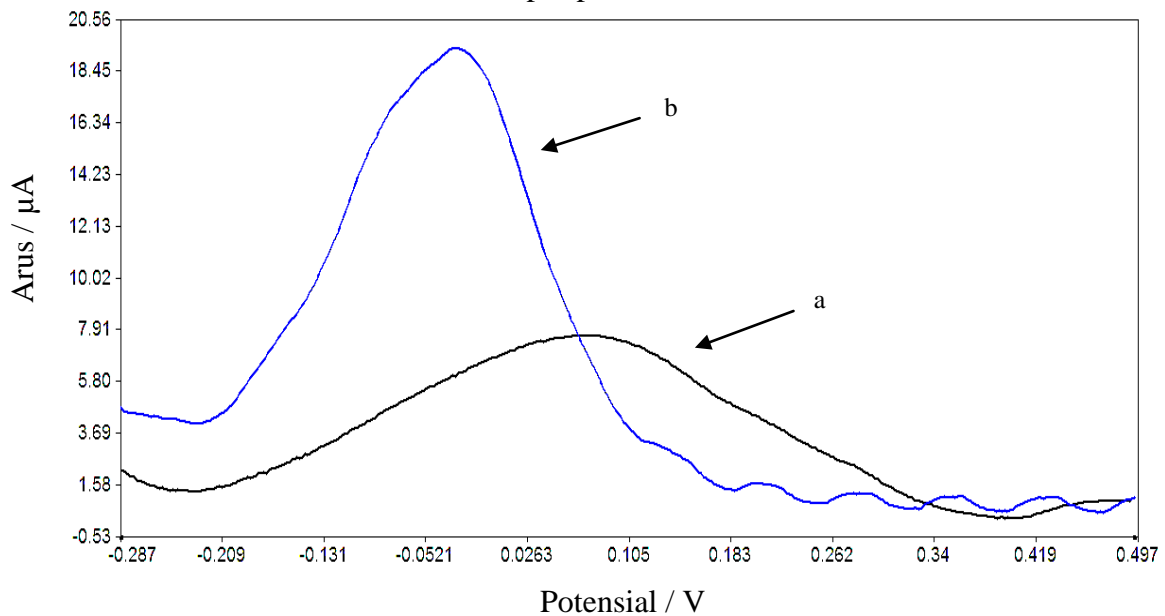
Saat konsentrasi KCl ditingkatkan menjadi 1 M, I_{pa} dan I_{pk} H₂Q relatif tetap. Hasil tersebut menunjukkan bahwa KCl 0,5 M dapat menghasilkan konduktivitas film polipirol optimum. Hal tersebut sesuai dengan hasil penelitian Li *and* Yang (1997) yang menyatakan bahwa konsentrasi KCl yang terlalu besar akan menghambat difusi pirol sehingga memberi efek negatif dalam elektropolimerisasi polipirol. Rasio I_{pa} dan I_{pk} H₂Q pada beberapa konsentrasi KCl adalah tidak sama dengan satu. Hal tersebut menunjukkan bahwa produk dari reaksi oksidasi dan reduksi H₂Q adalah tidak stabil. Dalam optimasi konsentrasi KCl, diperoleh ΔE_p H₂Q 101,4 – 105,8 mV yang berarti reaksi yang terjadi pada permukaan elektroda berlangsung secara irreversibel.

Respon Voltametri pada SPCE termodifikasi Polipirol

Respon voltametri siklik dari H₂Q 100 μM diperoleh pada permukaan SPCE tanpa modifikasi dan SPCE termodifikasi polipirol. Gambar 6 menunjukkan voltamogram siklik dari H₂Q 100 μM dalam larutan buffer fosfat 0,1 M pH 7 pada SPCE dan SPCE termodifikasi polipirol dengan laju pindai 100 mV/detik. Respon arus puncak anodik dan katodik H₂Q 100 μM pada SPCE termodifikasi polipirol adalah lebih tinggi daripada SPCE tanpa modifikasi. Sebagai pembandingan, dilakukan pengukuran dengan metode DPV untuk mengetahui perbandingan arus puncak H₂Q pada SPCE dan SPCE termodifikasi polipirol.

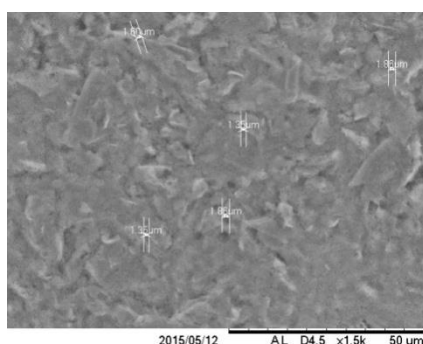


Gambar 6. Voltamogram siklik pada pengukuran H₂Q 100 μM dalam larutan buffer fosfat 0,1 M pH 7 menggunakan (a) SPCE tanpa modifikasi dan (b) SPCE termodifikasi polipirol.



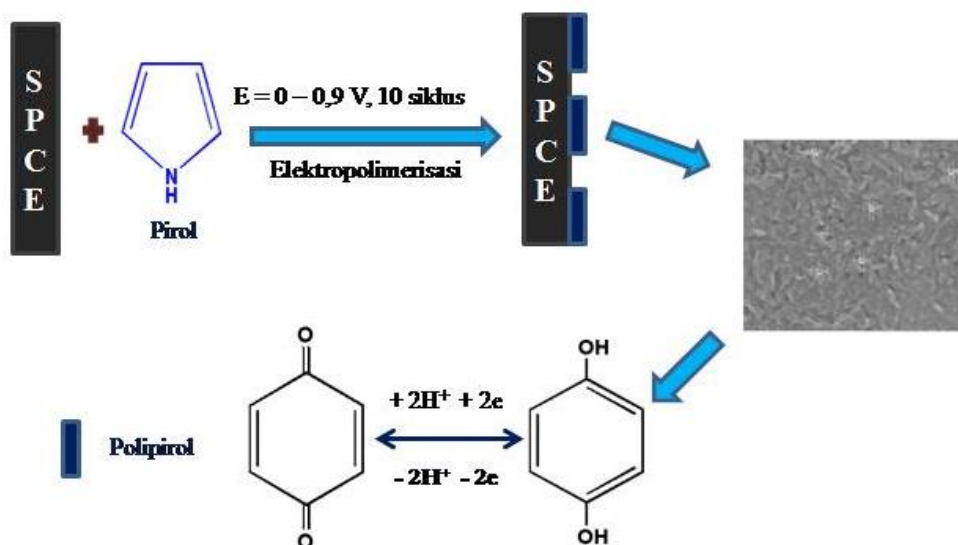
Gambar 7. Voltamogram DPV pada pengukuran H₂Q 100 μM dalam larutan buffer fosfat 0,1 M pH 7 menggunakan (a) SPCE tanpa modifikasi dan (b) SPCE termodifikasi polipirol

Perbandingan sinyal DPV menunjukkan bahwa respon arus puncak anodik dari H₂Q 100 μM menggunakan SPCE termodifikasi polipirol ditingkatkan sekitar 2 kali lebih besar dibandingkan dengan SPCE tanpa modifikasi (Gambar 7). Film-film polipirol yang dimodifikasi pada SPCE dapat memperbesar luas permukaan efektif elektroda dan meningkatkan konduktivitas elektronik (Gholivand and Amiri, 2012). Dengan demikian, modifikasi SPCE dengan polipirol dapat menurunkan potensial dan meningkatkan arus oksidasi H₂Q.



Gambar 8. Hasil SEM dari SPCE termodifikasi polipirol.

Sebagai pelengkap morfologi permukaan elektroda juga dikarakterisasi dengan menggunakan mikroskop elektron, SEM (*Scanning electron microscopy*). Gambar 8 menunjukkan foto SEM morfologi SPCE termodifikasi polipirol. Polipirol berhasil dielektropolimerisasi pada permukaan SPCE yang ditunjukkan dengan adanya lapisan film yang menutupi permukaan elektroda dan bertindak sebagai mediator transfer elektron pada permukaan elektroda (Arrigan dkk, 1999). Ilustrasi interaksi antara SPCE termodifikasi polipirol dengan H₂Q ditunjukkan pada Gambar 9.



Gambar 9. Ilustrasi interaksi antara SPCE termodifikasi polipirol dengan H₂Q.

Karakterisasi

Penentuan kinerja elektroda SPCE termodifikasi polipirol menggunakan DPV meliputi kisaran konsentrasi linier, linearitas, kepekaan dan batas deteksi. SPCE dan SPCE termodifikasi polipirol digunakan untuk membuat kurva kalibrasi pada pengukuran termodifikasi polipirol yang terdiri dari respon arus terhadap berbagai konsentrasi H₂Q. Pengukuran H₂Q menggunakan DPV dengan SPCE termodifikasi polipirol dan SPCE dilakukan pada kondisi optimum yaitu pada laju pindai 0,01 V/detik, tinggi denyut 0,35 V dan lebar denyut 50 mdetik. Kinerja elektroda SPCE termodifikasi polipirol dicantumkan dalam Tabel 6.

Tabel 6. Perbandingan kinerja SPCE tanpa modifikasi dan SPCE termodifikasi polipirol

Perbandingan	Jenis SPCE	
	SPCE tanpa modifikasi	SPCE termodifikasi polipirol
Persamaan regresi linear	$I_p(\mu A) = 0,026 [H_2Q] + 0,446$	$I_p(\mu A) = 0,120 [H_2Q] + 0,832$
Rentang Konsentrasi (μM)	0 – 100	0 – 100
Linearitas	0,99	0,99
Kepekaan ($\mu A/\mu M$)	0,026	0,120
LoD (μM)	18	0,8

KESIMPULAN

Polipirol dapat dielektropolimerisasi pada permukaan SPCE untuk pengukuran H₂Q. Keberhasilan elektropolimerisasi polipirol didasarkan pada tinggi arus puncak anodik dan katodik H₂Q. Hasil optimum pada elektropolimerisasi polipirol adalah potensial kerja 0 – 0,9 V; laju pindai 100 mV/detik; jumlah siklus 10, konsentrasi pirol 50 mM dan KCl 0,5 M. SPCE termodifikasi polipirol dapat digunakan untuk penentuan H₂Q pada kisaran konsentrasi linear 5 – 100 μM dengan kepekaan 0,120 $\mu A/\mu M$ dan batas deteksi (S/N=3) 0,8 μM .

UCAPAN TERIMAKASIH

1. King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok, Thailand, yang telah memberikan *internship* kepada penulis, melalui Laboratorium Teknologi Sensor, *Pilot Plant Development and Training Institute*.
2. Ass. Prof. Werusak Surareunchai dan Dr. Sarawut Cheunkar serta rekan laboratorium yang telah membantu dalam penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Arrigan, D. W. M., and Gray, D. S., 1999, Electrochemical Study of Electroactive Reagent Retention in Overoxidized Polypyrrole Films, *Analytica Chimica Acta*, vol. 402, pp. 157-167.
- Bobacka, J., and Ivaska, A., 2010, Chemical Sensor Based on Conducting Polymers Chapter 9 in Sergio Cosnier and Arkady Kariakin (Eds), *Electropolymerization: Concepts, Material, and Application*, Willey-VCH, Weinheim-ISBN: 978-3-527-32414-9, pp. 173-187.
- Garcia, P. L., Santoro, M. I. R. M., Kedor-Hackman, E. R. M., and Singh, A. K., 2005, Development and Validation of a HPLC and a UV Derivative Spectrophotometric Methods for Determination of Hydroquinone in Gel and Cream Preparations, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, vol. 39, pp. 764-768.
- Gholivand, M. B., and Amiri, M., 2012, Simultaneous Detection of Dopamine and Acetaminophen by Modified Gold Electrode with Polypyrrole/Aszophloxine Film, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 676, pp. 53-59.
- Inzelt, G., Kertez, V., and Nyback, A., 1999, Electrochemical Quartz Crystal Microbalance Study of Ion Transport Accompanying Charging-Discharging of Poly(Pyrrole), *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 3, pp. 251-57.
- Kamalzadeha, Z., and Shahrokhiana, S., 2014, Electrochemical Determination of Atorvastatin on Nano-scaled Polypyrrole Film, *Bioelectrochemistry*, vol. 98, pp. 1-10.
- Li, J., and Lin, X., 2007, Simultaneous Determination of Dopamine and Serotonin on Gold Nanocluster/Overoxidized-Polypyrrole Composite Modified Glassy Carbon Electrode, *Sensors And Actuators B*, vol. 124, pp. 486-493.
- Li, Y., and Yang, J., 1997, Effect of Electrolyte Concentration on the Properties of the Electropolymerized Polypyrrole Films, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 65, pp. 2739-2744.
- Peraturan Kepala Badan Pengawas Obat dan Makanan, 2011, *Persyaratan Teknis Bahan Kosmetika*, diakses pada 19 Februari 2015 (http://notifikos.pom.go.id/bpom-notifikasi/document_peraturan/HK.03.1.23.08.11.07517%20TAHUN%202011%20tentang%20Persyaratan%20Teknis%20Bahan%20Kosmetika.pdf).
- Raouf, J. B., Ojani, R., and Rashid-Nadimi, S., 2005, Voltammetric Determination of Ascorbic Acid and Dopamine in the Same Sample at the Surface of Carbon Paste Electrode Modified With Polypyrrole/ Ferrocyanide Films, *Electrochimica Acta*, vol. 50, pp. 4694-4698.
- Sayyah, S. M., Abd El-Rehim, S. S., and El-Deeb, M. M., 2003, Electropolymerization of Pyrrole and Characterization of the Obtained Polymer Films, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 90, pp. 1783-1792.
- Shahrokhian, S., and Saberi, R. S., 2011, Electrochemical Preparation of Over-Oxidized Polypyrrole/Multi-Walled Carbon Nanotube Composite on Glassy Carbon Electrode and its Application in Epinephrine Determination, *Electrochimica Acta*, vol. 57, pp. 132-138.

- Silva, M., R., Ferreira, M., S., and Antonia, L., He., D., 2012, Ascorbate Electro-oxidation by Modified Electrodes: Polypyrrole and Polypyrrole/Ni(OH)₂ Composite Thin Films, *Thin Solid Films*, vol. 520, pp. 6424-6428.
- Suratman, A., 2004, Study of Electropolymerization Processes of Pyrrole by Cyclic Voltammetric Technique, *Indonesian Journal of Chemistry*, vol. 4, no. 2, pp. 117-124.
- Tian, L., Feng, Y., Qi, Y., Wang, B., Fu, X. and Chen Y., 2011, Investigations of Electrochemical Polymerization Processes of Thin Poly(Pyrrole) Films and its Application to Anion Sensor Based on Surface Plasmon Resonance, *Journal of Polymer Research*, vol. 8, pp. 2379-2387.