



Pembuatan *Recycle Screen Printed Carbon Electrode* dan Aplikasinya untuk Deteksi Asam Galat dengan Teknik Voltammetri

Wulan Tri Wahyuni^{a,b,1}, Rany Zalvianita^{a,2}, Rudi Heryanto^{a,b,3}

^a Department of Chemistry, Bogor Agricultural University, Bogor, Indonesia

^b Tropical Biopharmaca Research Center, Bogor Agricultural University, Bogor, Indonesia

Author emails: 1 wulantriws@apps.ipb.ac.id, 2 ranyzalvi@gmail.com, 3 rudi_heryanto@apps.ipb.ac.id

<https://doi.org/10.14710/jksa.22.5.164-172>

Article Info

Article history:

Received: 25 April 2019
 Revised: 19 August 2019
 Accepted: 20 August 2019
 Online: 30 September 2019

Keywords:

Gallic acid; electrode, graphite; polystyrene; voltammetry

Abstract

Title: Fabrication of Recycle Screen Printed Carbon Electrode and Its Application for Voltammetric Detection of Gallic Acid

Gallic acid is phenolic compound found in tea and act as antiradical agent. This compound is electrochemically active and could be detected using voltammetric technique. This study aims to obtain recycle screen printed carbon electrode (rSPCE) and applied it for voltammetric detection of gallic acid. rSPCE was prepared by modification of used SPCE working electrode using a mixture of graphite:polystyrene at ratio of 95:5, 90:10, and 85:15 (w/w). Graphite:polystyrene was suspended in chloroform and deposited on SPCE by drop casting method. Phosphate buffer 0.1 M at pH of 2.5, 3.5, and 7 were used as electrolyte solution in voltammetric detection of gallic acid. The optimum condition of gallic acid detection was obtained when phosphate buffer 0,1 M at pH of 2.5 and rSPCE in composition of graphite:polystyrene (95:5) used as electrolyte and working electrode, respectively. Gallic acid has 2 oxidation peaks at potential of 0.26 V and 0.63 V vs Ag/AgCl, respectively. At concentration of 1 – 5 mM, gallic acid and oxidation currents provide linear regression with the coefficient determination of 0.9947 and 0.9864, consecutively for peak number 1 and 2. Measurement of gallic acid at rSPCE 95:5 shows good precision with %RSD < 5%. rSPCE was successfully applied for voltammetric detection of gallic acid in standard solution with accuracy > 96%, however further development is needed before its application for gallic acid measurement in real sample such as tea extract.

Abstrak

Kata Kunci:

Asam galat; elektrode, grafit; polistirena; voltammetri

Asam galat merupakan salah satu senyawa fenolik yang ditemukan dalam teh sebagai zat antiradikal. Senyawa ini bersifat elektroaktif sehingga dapat dideteksi dengan teknik voltammetri. Penelitian ini bertujuan melakukan modifikasi elektrode kerja pada *screen printed carbon electrode* (SPCE) bekas untuk memperoleh *recycle SPCE* (rSPCE) dan menggunakannya untuk deteksi asam galat secara voltammetri. rSPCE disiapkan dengan mengganti elektrode kerja SPCE bekas menggunakan campuran grafit:polistirena 95:5, 90:10, dan 85:5 (b/b). Grafit:polistirena disuspensikan dalam kloroform dan didepositkan pada permukaan SPCE dengan metode drop casting. Pada deteksi asam galat dengan teknik voltammetri, bufer fosfat 0,1 M pada pH 2,5, pH 3,5, dan pH 7 digunakan sebagai larutan elektrolit. Kondisi optimum deteksi asam galat diperoleh pada saat digunakan bufer fosfat 0,1 M pH 2,5 dan komposisi grafit:polistirena 95:5 sebagai elektrode kerja. Asam galat memiliki 2 puncak oksidasi pada potensial 0.26 V dan 0.63 V vs Ag/AgCl. Pada rentang konsentrasi 1 mM – 5 mM asam galat dan arus oksidasi memberikan regresi linear dengan koefisien determinasi 0.9947 dan 0.9864, berturut-turut untuk puncak 1 dan 2. Pengukuran asam galat

menunjukkan presisi yang baik dengan %SBR < 5%. rSPCE telah berhasil dibuat dan dapat digunakan untuk pengukuran asam galat pada larutan standar dengan akurasi >96%, namun diperlukan pengembangan lebih lanjut sebelum digunakan untuk pengukuran asam galat pada sampel ril seperti ekstrak teh.

1. Pendahuluan

Asam galat (asam 3,4,5-trihidroksibenzoat) adalah salah satu senyawa fenolik utama yang ditemukan di teh, anggur, dan beberapa tanaman lainnya [1]. Asam galat memberikan perlindungan yang efisien terhadap kerusakan oksidatif yang disebabkan oleh spesies reaktif yang sering ditemui dalam sistem biologis [2]. Menurut Gunckel *dkk.* [3] gugus hidroksil pada asam galat bersifat elektroaktif dan dapat dioksidasi dengan melibatkan pelepasan elektron dan proton. Oksidasi dua gugus hidroksil pada asam galat terjadi secara bertahap menghasilkan radikal semikuinon pada tahap pertama dan dilanjutkan dengan pembentukan kuinon pada tahap berikutnya.

Elektrode yang digunakan pada awal perkembangan teknik voltametri ialah elektrode berbasis merkuri, yaitu elektrode merkuri tetes (*Dropping Mercury Electrode*, DME), elektrode merkuri tetes statis (*Static Mercury Drop Electrode*, SDME), atau elektrode merkuri tetes gantung (*Hanging Mercury Drop Electrode* HDME) [4]. Namun, elektrode ini sama sekali tidak aman bila pengukuran dilakukan secara langsung karena limbah yang dihasilkan berbahaya bagi lingkungan. Selanjutnya dikembangkan elektrode berbasis karbon. Elektrode berbasis karbon banyak digunakan karena karbon memiliki arus latar belakang yang rendah, jendela potensial yang luas, inert, dan murah [5]. Salah satu elektrode kerja berbasis karbon yang banyak dikembangkan belakangan ini ialah *screen printed carbon electrode* (SPCE). SPCE menggabungkan 3 elektrode, yaitu elektrode kerja, pembanding, dan elektrode bantu dalam satu desain yang kompak [6].

Umumnya SPCE dapat dipakai berulang kali, namun apabila reaktan atau produk pada reaksi redoks teradsorpsi di permukaan elektrode maka transfer elektron antara elektrode dengan analit akan terganggu. Reaksi redoks analit akan terhambat, stabilitas respon elektrode akan rendah, sehingga SPCE tidak dapat digunakan kembali. Dibutuhkan upaya agar SPCE bekas pakai tersebut dapat digunakan kembali, salah satunya dengan mengganti bagian elektrode kerja SPCE yang telah menurun kinerjanya.

Penelitian ini bertujuan memanfaatkan kembali SPCE bekas dengan memodifikasi elektrode kerja menggunakan pasta karbon yang terbuat dari campuran grafit:polistirena dan menggunakannya untuk pengukuran asam galat dengan teknik voltametri. Elektrode yang diperoleh dari hasil modifikasi selanjutnya disebut rSPCE. Grafit digunakan karena memiliki kekuatan mekanik dan konduktivitas listrik yang baik. Selain itu, grafit memiliki luas permukaan yang besar, bobot molekul yang rendah, dan memiliki jendela potensial yang lebar sehingga dapat meningkatkan proses transfer elektron [7]. Polistirena digunakan sebagai binder karena dilaporkan dapat

membentuk komposit dengan grafit menghasilkan material yang bersifat konduktif [8]. Perbandingan grafit:polistirena divariasikan untuk menentukan komposisi terbaik.

2. Metode Penelitian

Penelitian dilakukan dalam 3 tahap meliputi 1) penyiapan *recycle* SPCE (rSPCE), 2) evaluasi perilaku elektrokimia asam galat pada SPCE dan rSPCE, dan 3) evaluasi kinerja rSPCE pada pengukuran asam galat.

2.1. Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan meliputi sel elektrokimia, neraca analitik (Sartorius), pH meter (Hanna Instruments), sonikator 42 Hz (As One), alat-alat gelas, mikroskop elektron pemayaran (SEM) (ZEISS), *screen-printed carbon electrode* (SPCE) tipe 110 (DropSens, Asturias, Spanyol), seperangkat alat potensiostat/galvanostat eDAQ dengan sistem 3 elektrode, dan komputer yang telah dilengkapi program pengolah data Echem.2.1.0 dan *Origin Pro 7.0*. Bahan-bahan yang digunakan ialah H₃PO₄ (MERCK, Darmstadt, Jerman), (KH₂PO₄) (MERCK, Darmstadt, Jerman) dan K₂HPO₄ (Kanto Chemical Co. INC, Tokyo, Jepang), serbuk grafit dengan ukuran partikel 20 μm (Sigma Aldrich), polistirena, KCl (MERCK, Darmstadt, Jerman), K₃[Fe(CN)₆] (Sigma Aldrich, Steinheim, Jerman), KOH (MERCK, Darmstadt, Jerman), kertas saring Whatmann, standar asam galat (Sigma Aldrich, Steinheim, Jerman), kloroform, dan air deionisasi.

2.2. Modifikasi Elektrode Kerja SPCE Bekas Menggunakan Pasta Karbon

Pasta karbon dibuat dengan mencampurkan serbuk grafit dengan polistirena dalam pelarut kloroform. Serbuk grafit dicampurkan dengan polistirena dengan variasi perbandingan grafit:polistirena adalah 95:5, 90:10, dan 85:15. Sebanyak 0,1000 g campuran grafit:polistirena ditimbang kemudian disuspensikan dalam kloroform dan diaduk hingga homogen. Permukaan elektrode kerja SPCE bekas pakai dikerok hingga bersih. Sebanyak 4 μL campuran grafit-polistirena dipipet menggunakan mikropipet dan ditetaskan pada permukaan elektrode kerja pada SPCE bekas yang telah dikerok mengikuti luasan elektrode kerjanya. SPCE bekas yang telah dimodifikasi tersebut dibiarkan kering pada suhu ruang dan selanjutnya disebut rSPCE.

Kinerja rSPCE dievaluasi dengan larutan K₃Fe(CN)₆ 5 mM dalam elektrolit KCl 0.05 M menggunakan teknik voltametri siklik. Larutan K₃Fe(CN)₆ tersebut dipayar pada rentang potensial -0.5 V sampai dengan +1 V vs Ag/AgCl dengan kecepatan payar 100 mV/s. Pengukuran dilakukan sebanyak 6 kali ulangan.

2.3. Evaluasi Perilaku Elektrokimia Asam Galat pada SPCE dan rSPCE

Larutan bufer fosfat pH 2,5 dipayar dengan teknik voltametri siklik menggunakan SPCE dengan rentang potensial 0 sampai dengan +1 V vs Ag/AgCl dan kecepatan bayar 100 mV/s. Kemudian 2 mM asam galat dalam 0,1 M bufer fosfat pH 2,5 dipayar dengan rentang potensial 0 sampai dengan +1 V vs Ag/AgCl dan kecepatan bayar 100 mV/s sebanyak 3 kali siklik. Hal yang sama dilakukan pada pH 3,5 dan pH 7, kemudian ditentukan pH optimum untuk pengukuran asam galat. Asam galat dalam buffer pH optimum dianalisis menggunakan rSPCE dengan beberapa cara, pertama dengan siklik voltametri sebanyak 6 kali siklik sekaligus, kedua dengan siklik voltametri secara satu per satu tanpa pembilasan elektrode, dan ketiga dengan siklik voltametri satu per satu dengan rSPCE dibilas pada tiap siklik pengukuran.

2.4. Validasi Metode Pengukuran asam galat dengan rSPCE

Evaluasi kinerja rSPCE pada pengukuran asam galat dievaluasi melalui validasi metode pengukuran asam galat dengan rSPCE. Parameter yang dievaluasi meliputi linearitas, akurasi, presisi, dan kedapatulangan. Di samping itu, rSPCE yang dihasilkan juga digunakan untuk ujicoba pengukuran asam galat dalam ekstrak teh hijau.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. rSPCE Hasil Modifikasi SPCE Bekas Pakai dengan Grafit:Polistirena

3.1.1. Morfologi rSPCE Grafit:Polistirena

Campuran grafit dan polistirena digunakan untuk memodifikasi elektrode kerja *screen printed carbon electrode* (SPCE) bekas yang memiliki diameter 4 mm. Grafit merupakan alotropi karbon dengan hibridisasi sp^2 , memiliki struktur yang terdiri atas lapisan karbon dalam pola heksagonal yang ditumpuk secara berurutan. Grafit memiliki elektron pada orbital π yang mengalami delokalisasi sehingga bersifat konduktif [9]. Pada penelitian ini grafit dicampurkan dengan polistirena yang berperan sebagai binder untuk memudahkan penempelan grafit pada substrat SPCE yang terbuat dari keramik. Polistirena merupakan polimer dengan sifat transparansi optik dan penghantar listrik yang baik [10]. Menurut Xiao *dkk.* [11], lapisan grafit akan terdispersi dalam matriks polistirena, sehingga grafit dapat ikut menempel pada permukaan. Elektrode yang dihasilkan dari proses modifikasi ini selanjutnya disebut sebagai rSPCE.

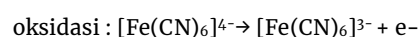
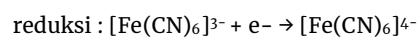
Komposisi grafit dan polistirena yang digunakan pada penelitian ini ialah 95:5, 90:10, dan 85: 15. Kloroform digunakan untuk mensuspensikan grafit dan

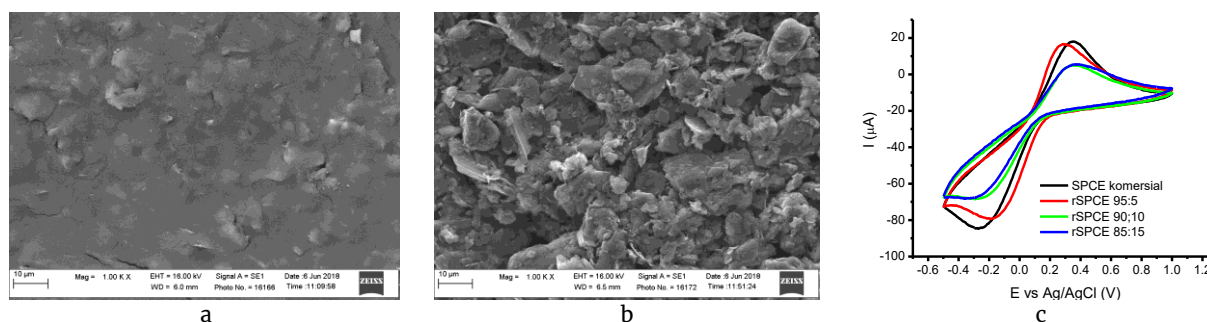
polistirena dalam campuran tersebut. Ketiga variasi campuran komposisi grafit:polistirena yang dihasilkan berbentuk pasta menyerupai tinta berwarna hitam keabu-abuan. Semakin banyak komposisi grafit dalam campuran, warna hitam yang dihasilkan semakin pekat. Semakin banyak komposisi polistirena dalam campuran, semakin kental campuran yang dihasilkan. Diperlukan volume campuran grafit:polistirena yang tepat untuk memodifikasi elektrode kerja pada SPCE. Volume yang terlalu banyak menyebabkan permukaan elektrode bertumpuk-tumpuk tidak merata, sementara volume yang terlalu sedikit menyebabkan area elektrode kerja tidak tertutupi seluruhnya sehingga mengurangi luas permukaan elektrode kerja. Pada penelitian ini volume campuran grafit:polistirena yang digunakan ialah sebanyak 4 μ L.

Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa pasta karbon dengan perbandingan komposisi grafit:polistirena 95:5, 90:10, maupun 85:15 dapat menempel pada area elektrode kerja SPCE. Berdasarkan hasil analisis SEM, pada perbesaran 1000 kali terlihat perbedaan signifikan antara elektrode kerja SPCE komersial dan elektrode kerja rSPCE yang tersusun dari campuran grafit:polistirena. Permukaan elektrode kerja SPCE komersial terlihat lebih halus dan rata dengan pori-pori seragam serta menunjukkan homogenitas yang baik. Sementara itu, elektrode kerja rSPCE terlihat memiliki morfologi yang kurang halus dan berlapis-lapis (Gambar 1). Polistirena yang dicampurkan dengan grafit menyebabkan grafit akan terdispersi ke dalam matriks polistirena yang membuat morfologinya terlihat berlapis-lapis sehingga grafit dapat ikut menempel pada permukaan SPCE. Gambar SEM yang diperoleh pada penelitian ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh Petroni *dkk.* [6]. Profil SEM dari *Screen printed carbon* yang difabrikasi dari grafit dan polistirena yang dilaporkan menunjukkan struktur elektrode dengan bentuk lembaran-lembaran [6].

3.1.2. Kinerja rSPCE pada Pengukuran $K_3Fe(CN)_6$

Kinerja rSPCE dapat dievaluasi dengan menggunakan suatu zat yang telah diketahui secara umum perilaku oksidasi dan reduksinya, seperti sistem fero-ferisianida. $K_3Fe(CN)_6$ merupakan suatu analit yang mengalami reaksi redoks dengan persamaan reaksi kimia sebagai berikut





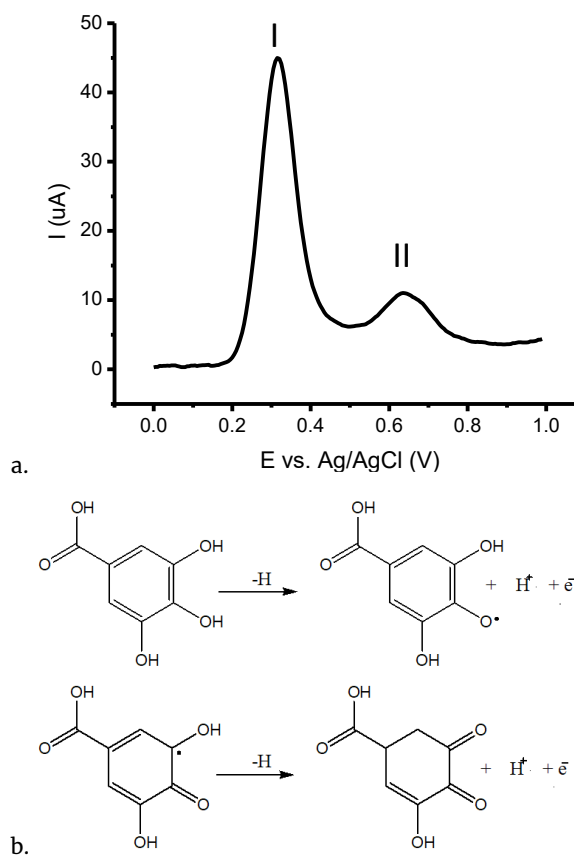
Gambar 1. Morfologi permukaan elektrode kerja pada SPCE komersial (a) dan rSPCE 95:5 (b) pada perbesaran 1000x, voltammogram 5 mM $K_3Fe(CN)_6$ dalam 0.05 M KCl (c).

Pengukuran larutan 5 mM $K_3Fe(CN)_6$ menggunakan SPCE komersial menghasilkan rerata arus oksidasi sebesar 19.92 μA pada potensial +0.35 V vs Ag/AgCl dan rerata arus reduksi sebesar -84.3 μA pada potensial +0.25 V vs Ag/AgCl (Gambar 1c). Pengukuran dengan rSPCE pada perbandingan grafit:polistirena 95:5 memberikan intensitas puncak arus oksidasi dan reduksi yang paling tinggi, yaitu rerata puncak arus oksidasi sebesar +17.97 μA dan reduksi sebesar -79.44 μA . Nilai ini mendekati hasil pengukuran menggunakan SPCE komersial terhadap larutan yang sama. Secara umum, pengukuran dengan rSPCE memberikan puncak oksidasi dan reduksi pada potensial yang sama dengan pengukuran menggunakan SPCE. Namun pengukuran dengan rSPCE (95:5) mengalami sedikit pergeseran potensial dan memberikan ΔE lebih kecil dengan $E_{1/2}$ yang tetap. Hal ini dimungkinkan terjadi karena reaksi redoks analit pada elektrode rSPCE lebih mudah terjadi akibat komposisi karbon yang lebih tinggi dan elektrode lebih konduktif. Selain itu, perbandingan grafit:polistirena 95:5 juga menghasilkan %SBR kurang dari 5%. Sementara itu, pengukuran dengan rSPCE dengan komposisi grafit:polistirena 90:10 dan 85:15 memberikan arus oksidasi yang lebih kecil, yaitu kurang dari 10 μA dan arus reduksi kurang dari -80 μA (Gambar 1c). Berdasarkan hasil yang diperoleh, diketahui bahwa semakin tinggi komposisi grafit dalam campuran penyusun elektrode, respon elektrokimia elektrode semakin baik. Hal ini diduga karena sifat konduktivitas listrik dari grafit yang berasal dari delokalisasi elektron orbital π .

3.2. Perilaku Elektrokimia Asam Galat

Perilaku elektrokimia asam galat dipelajari dengan menggunakan SPCE. Voltammogram asam galat memiliki 2 puncak oksidasi, puncak oksidasi I memiliki intensitas arus lebih tinggi dibandingkan puncak oksidasi II (Gambar 2a). Puncak oksidasi yang teramati merupakan puncak oksidasi gugus fenolik pada asam galat, gugus ini juga berkontribusi pada sifat aktivitas antioksidan dari asam galat. Perilaku elektrokimia yang didapatkan sesuai dengan yang dilaporkan Gunckel *dkk.* [3]. Oksidasi asam galat terjadi melalui 2 tahap transfer elektron dengan proses *irreversible* (Gambar 2b), proses oksidasi ini bergantung pada pH dan dikontrol difusi. Puncak pertama menunjukkan oksidasi asam galat secara *irreversible* membentuk kation radikal dengan proses transfer elektron. Kation radikal yang terbentuk kehilangan proton membentuk radikal semikuinon. Produk oksidasi dari elektron pertama diikuti oleh transfer elektron kedua

secara *irreversible*. Kemudian deprotonasi kation melengkapi keseluruhan proses oksidasi yang muncul sebagai puncak oksidasi yang *irreversible* [12].

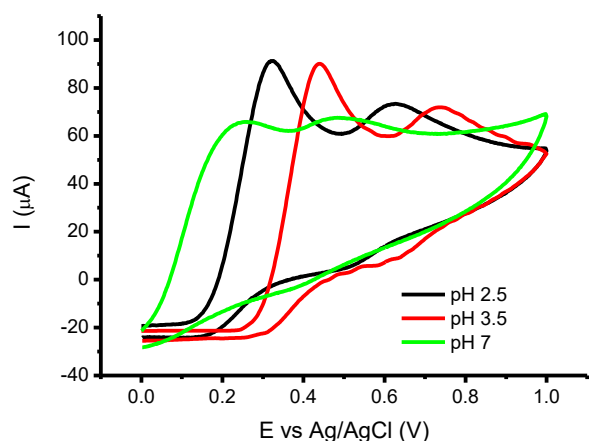


Gambar 2. Differential pulse voltammogram 2 mM asam galat dalam 0,1 M buffer fosfat pH 2,5 menggunakan SPCE (a) dan skema reaksi oksidasi pertama dan kedua dari asam galat (b).

3.2.1. Pengaruh pH Larutan Elektrolit

pH elektrolit memberikan pengaruh yang sangat signifikan terhadap arus oksidasi asam galat. Gambar 3 menunjukkan arus oksidasi asam galat dalam bufer fosfat pH 2,5 mencapai 92 μA pada potensial sekitar +0.32 V vs. Ag/AgCl. Intensitas arus oksidasi asam galat pada pH 3,5 dan pH 7 lebih rendah dibanding pada pH 2,5, yaitu hanya mencapai sekitar 90 μA dan 66 μA . Oleh karena itu, pH elektrolit yang dipilih untuk pengukuran asam galat ialah pH 2,5. Hal ini sesuai dengan Souza *dkk.* [13] dan Abdel-Hamid dan Newair [12] yang menyatakan bahwa peningkatan pH pada rentang 2 – 7 dapat menyebabkan

penurunan arus oksidasi asam galat. Di samping itu, penggunaan elektrolit dengan pH berbeda menyebabkan terjadinya pergeseran potensial oksidasi asam galat. Gunckel *dkk.* [3] dan [14] melaporkan bahwa puncak oksidasi asam galat bergeser ke potensial lebih negatif dengan meningkatnya nilai pH [3, 14]. Hubungan antara nilai pH dengan potensial oksidasi memiliki slope yang mendekati konstanta Nernst, yaitu -59.2 mV pH^{-1} [3, 14]. Namun pada penelitian ini hubungan antara pH dengan potensial oksidasi mengikuti hubungan Nerntisian tersebut tidak teramati.



Gambar 3. Voltammogram siklik 2 mM asam galat dalam 0,1 M buffer fosfat dengan berbagai nilai pH menggunakan SPCE.

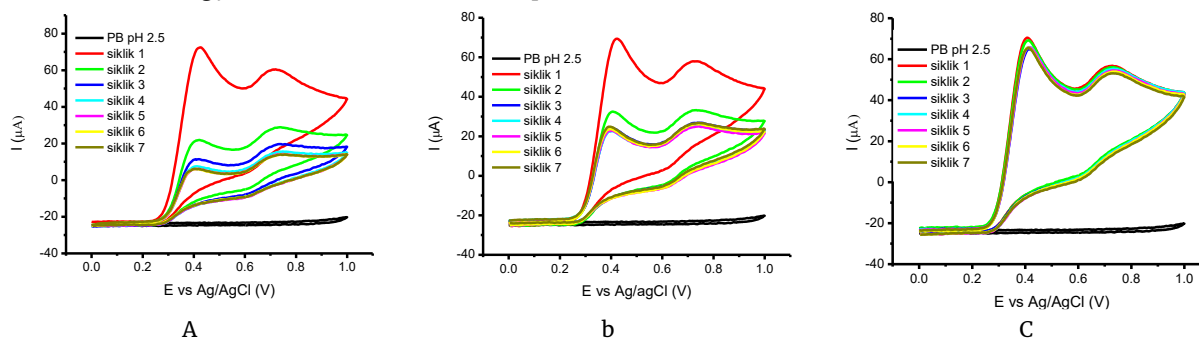
3.2.2. Pengaruh Pembilasan Elektrode

Gambar 4a menunjukkan hasil pemayaran asam galat dengan 7 kali siklik sekaligus, dapat diamati bahwa arus oksidasi asam galat semakin menurun seiring dengan jumlah siklik, arus oksidasi mulai stabil pada siklik keempat sampai siklik ketujuh. Gambar 4b merupakan voltammogram pemayaran asam galat satu per satu dengan jeda waktu antar pemayaran. Diperoleh voltammogram yang hampir sama, arus oksidasi asam galat menurun seiring jumlah siklik dan mulai stabil pada

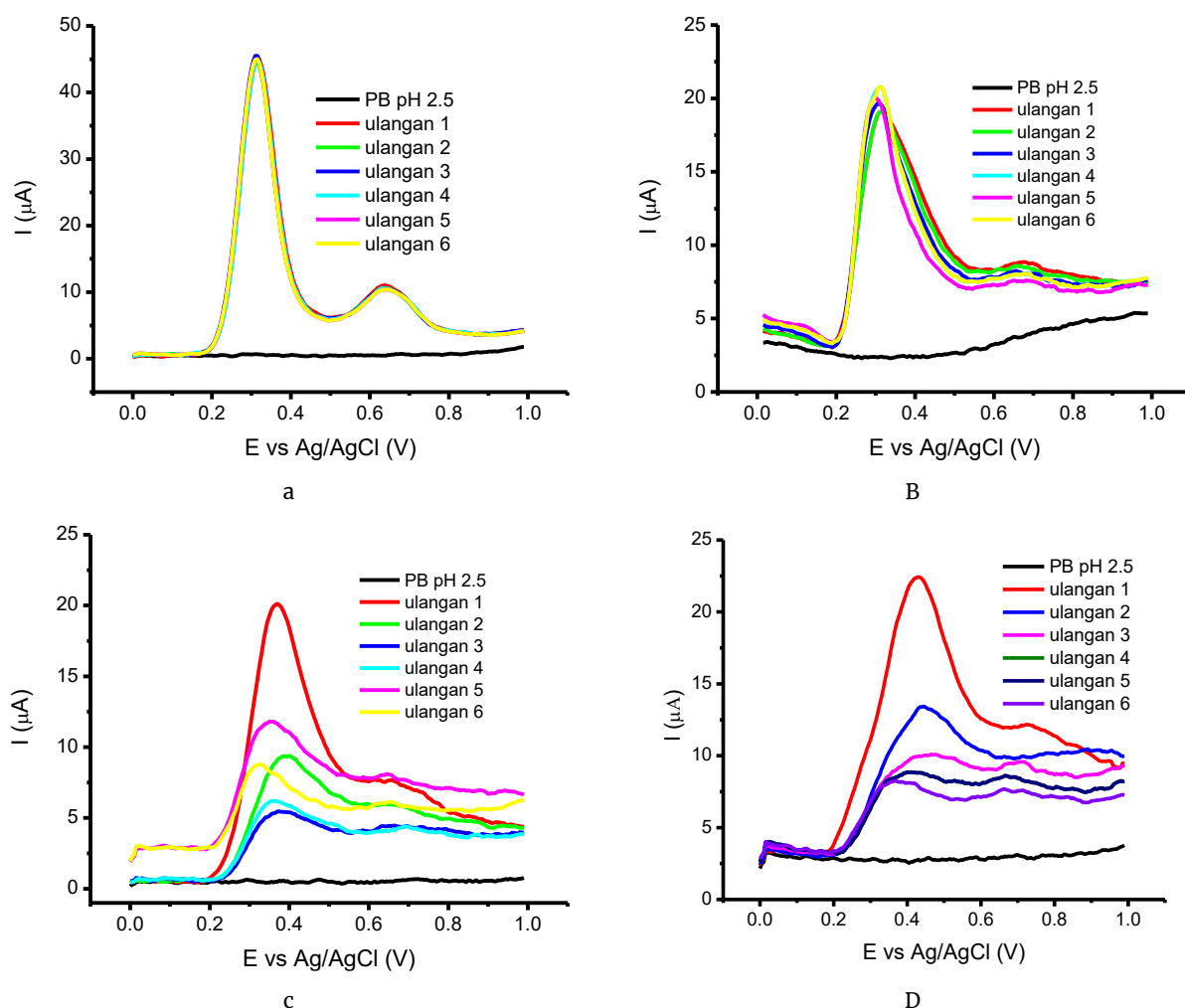
siklik ketiga sampai siklik ketujuh. Penurunan intensitas arus oksidasi asam galat seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4a dan 4b diduga terjadi karena produk oksidasi asam galat mengotori permukaan elektrode sehingga menghalangi proses transfer elektron. Pada siklik selanjutnya, penambahan jumlah produk oksidasi tidak sebanyak pada siklik di awal sehingga setelah siklik ketiga penurunan intensitas arus oksidasi kecil (cenderung teramati stabil). Sementara itu, Gambar 4c menunjukkan voltammogram dari pemayaran asam galat yang dilakukan satu per satu dengan perlakuan pembilasan elektrode pada setiap pengukuran. Voltammogram yang dihasilkan memiliki keterulangan baik dan stabil. Pembilasan elektrode pada proses pemayaran siklik dapat membersihkan permukaan elektrode yang tertutupi oleh produk hasil oksidasi asam galat. Dengan demikian, proses transfer elektron yang melibatkan elektrode tidak terhalangi dan diperoleh keterulangan pengukuran yang baik.

3.2.3. Respon Elektrokimia Asam Galat pada SPCE dan rSPCE

Respon elektrokimia asam galat dievaluasi menggunakan SPCE dan rSPCE dengan berbagai nisbah komposisi grafit:polistirena. Gambar 5a menunjukkan pengukuran asam galat dengan SPCE komersial, voltammogram yang diperoleh dari 6 kali ulangan memiliki keterulangan yang baik. Rerata arus puncak I (oksidasi pertama) yang didapatkan adalah $44.97 \mu\text{A}$ pada potensial $0.26 \text{ V vs Ag/AgCl}$ dan arus puncak II (oksidasi kedua) ialah $10.53 \mu\text{A}$ pada potensial $0.63 \text{ V vs Ag/AgCl}$. SPCE bekas yang dimodifikasi dengan grafit:polistirena 95:5 menghasilkan voltammogram dengan keterulangan yang paling baik dibandingkan 2 komposisi lainnya. Pada rSPCE 95:5 dapat dideteksi 2 puncak oksidasi asam galat, sama seperti yang dihasilkan pada pengukuran dengan SPCE komersial. Sementara itu, pada rSPCE 90:10 dan 85:15, puncak oksidasi yang dapat dideteksi dengan jelas hanya puncak oksidasi I. Puncak oksidasi II pada rSPCE 90:10 dan 85:15 sangat lemah untuk dideteksi.



Gambar 4. Voltammogram siklik 2 mM asam galat dalam 0,1 M bufer fosfat pH 2,5 pada kecepatan payar 100 mV/s menggunakan SPCE dilakukan 7 siklik sekaligus (a), 7 siklik dilakukan satu per satu tanpa pembilasan elektrode (b), dan 7 siklik dengan membilas elektrode setiap kali siklik (c).



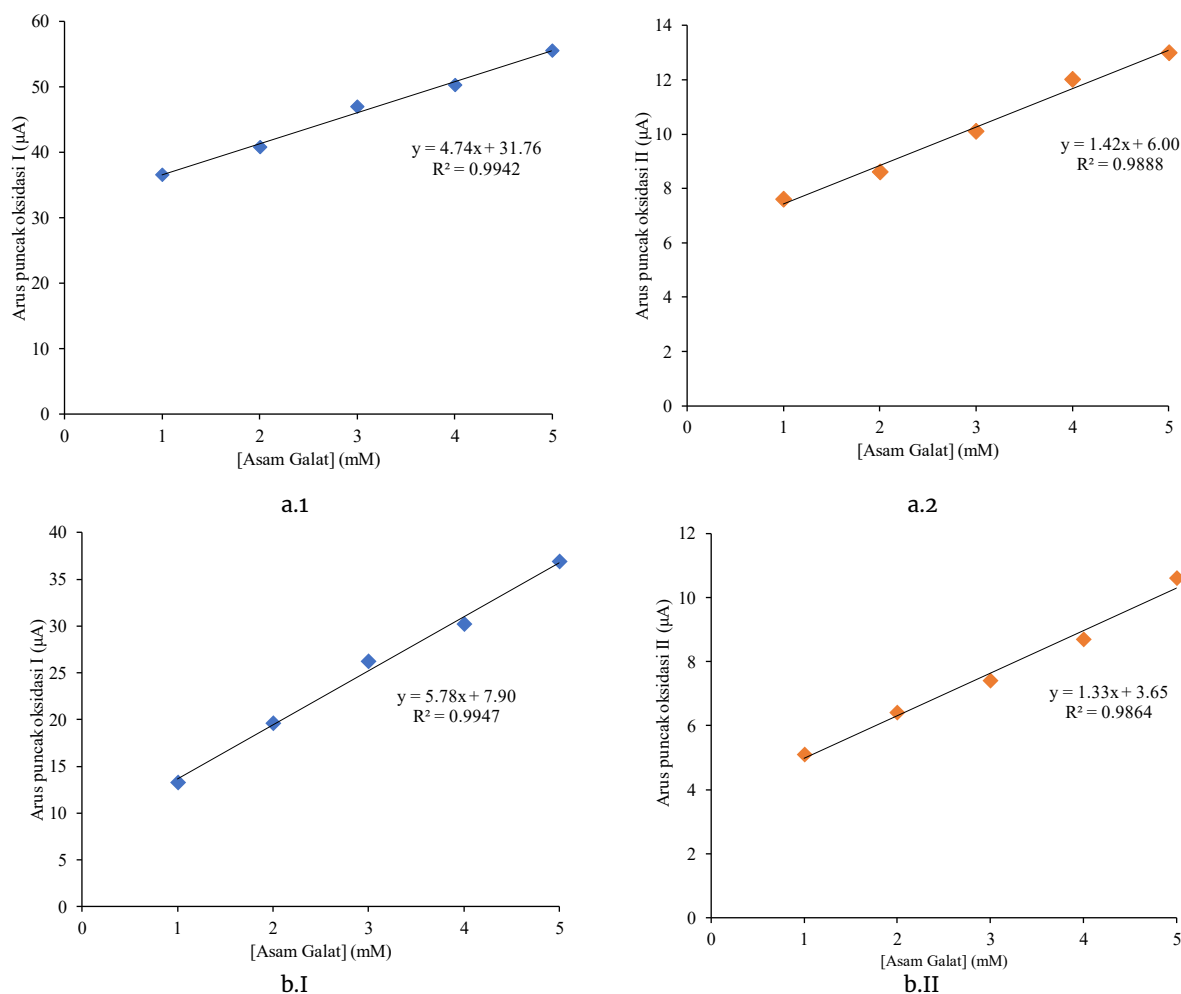
Gambar 5. Differential pulse voltammogram 2 mM asam galat dalam 0,1 M buffer fosfat pH 2,5 dengan pengukuran menggunakan SPCE komersial (a), rSPCE 95:5 (b), rSPCE 90:10 (c), rSPCE 85:15 (d).

3.3. Validasi Metode Pengukuran Asam Galat dengan rSPCE

Evaluasi kinerja analitik rSPCE terpilih (rSPCE 95:5) dilakukan melalui proses validasi meliputi parameter linearitas, akurasi, presisi, dan kedapatulangan. Linearitas ditentukan dengan membuat kurva kalibrasi untuk mengetahui respon linear elektrode terhadap pengukuran asam galat dengan teknik *differential pulse voltammetry*. Pada penelitian ini linearitas diuji dengan 5 deret konsentrasi standar asam galat yang diukur dengan SPCE komersial dan rSPCE 95:5.

Hasil pengukuran menunjukkan bahwa konsentrasi asam galat berbanding lurus dengan intensitas arus puncak oksidasi. Pada pengukuran dengan SPCE komersial hubungan linear antara konsentrasi asam galat dengan intensitas arus puncak oksidasi I mengikuti persamaan $y = 4.74x + 31.76$ dengan $R^2 = 0.9942$. Persamaan pada arus puncak oksidasi II, yaitu $y = 1.42x + 6.00$ dengan $R^2 = 0.9888$. Pada pengukuran dengan rSPCE 95:5 hubungan linear arus puncak oksidasi I mengikuti persamaan $y = 5.78x + 7.90$ dengan $R^2 = 0.9947$ dan arus puncak oksidasi II mengikuti persamaan $y = 1.33x + 3.65$ dengan $R^2 = 0.9864$ (Gambar 6).

Akurasi pengukuran dievaluasi pada satu nilai konsentrasi asam galat, yaitu 2 mM. Pengukuran dengan rSPCE memberikan akurasi pengukuran asam galat sebesar 97.4% untuk puncak pertama dan 96.52% untuk puncak kedua, hasil ini memenuhi kriteria AOAC untuk analit dengan konsentrasi yang digunakan [15]. Sementara itu, akurasi pengukuran dengan SPCE komersial <90% baik untuk puncak pertama maupun puncak kedua. Presisi pengukuran pada penelitian dievaluasi pada konsentrasi larutan asam galat 2 mM sebanyak 6 kali ulangan. Presisi pengukuran dinyatakan sebagai persen simpangan baku relatif (%SBR). Pengukuran asam galat dengan SPCE komersial menghasilkan %SBR sebesar 0.84% pada puncak I dan 0.85% pada puncak II. Pegukuran asam galat dengan rSPCE 95:5 memiliki %SBR sebesar 3.02% untuk arus puncak oksidasi I dan 4.50% untuk arus puncak oksidasi II. Untuk analit dengan konsentrasi yang digunakan pada pengujian ini (2 mM atau setara 0.034 %b/v), nilai %SBR pada uji presisi masih dapat diterima apabila berada pada rentang 3–4% [15].

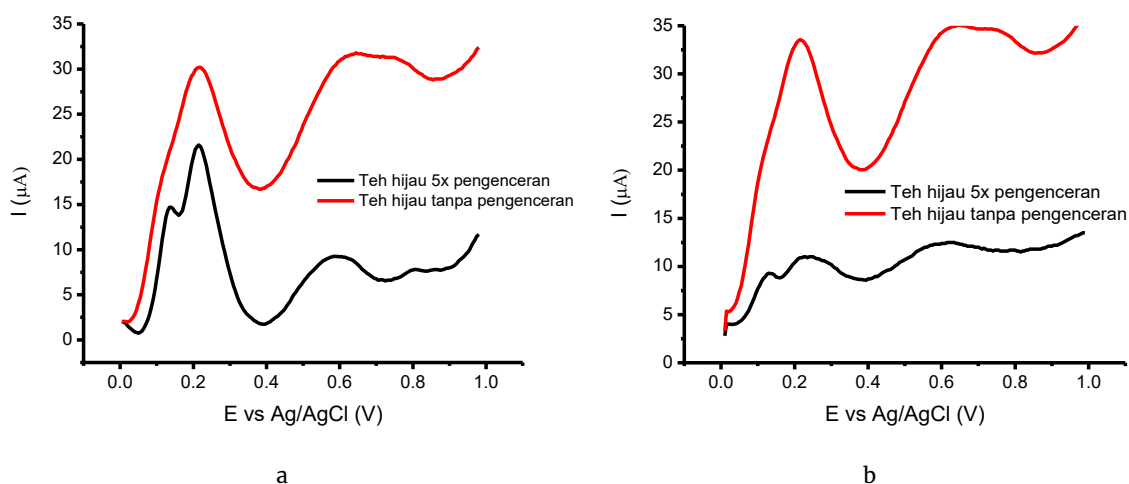


Gambar 6. Kurva kalibrasi linear antara konsentrasi asam galat dengan intensitas arus oksidasi I dan II pada SPCE (a) dan rSPCE 95:5 (b).

Kedapatulangan pada penelitian ini dievaluasi menggunakan 3 buah rSPCE 95:5 berbeda, namun dengan komposisi dan kondisi pembuatan yang sama. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa pengukuran asam galat dengan 3 buah rSPCE 95:5 yang berbeda memberikan nilai %SBR berdasarkan respon arus pada puncak I sebesar 2.40% dan puncak II sebesar 3.80%. Hasil menunjukkan bahwa pembuatan rSPCE dan pengukuran asam galat dengan rSPCE berbeda memiliki kedapatulangan yang dapat diterima. Pada uji kedapatulangan dengan konsentrasi analit yang digunakan, %SBR masih dapat diterima apabila berada pada kisaran 6-8% [15]. Sementara itu, pengukuran asam galat dengan rSPCE 95:5 menghasilkan data yang cukup baik hingga 8 kali pemaparan secara dengan nilai %SBR 3.46% pada puncak pertama dan 3.37% pada puncak kedua.

Uji coba deteksi asam galat pada sampel real dilakukan terhadap ekstrak teh hijau. Pengukuran asam galat dalam sampel dapat dilakukan dengan beberapa teknik, antara lain spektrometri, kromatografi, dan

elektroforesis [16]. Sementara penentuan asam galat dalam teh secara elektrokimia telah dilakukan menggunakan elektrode kerja karbon gelas termodifikasi grafena [17] dan elektrode pasta karbon termodifikasi carboxylated multiwall carbon nanotubes [18]. Pada penelitian ini, asam galat dalam teh dianalisis dengan SPCE dan rSPCE. Sampel teh hijau komersial diekstraksi terlebih dahulu dengan bufer fosfat pH 2,5 dengan bantuan gelombang ultrasonik 24 kHz. Asam galat larut dalam pelarut bersifat polar sehingga pada penelitian ini digunakan pelarut berair, yaitu bufer fosfat pH 2,5. Penggunaan bufer fosfat sebagai pengekstrak juga bertujuan agar ekstrak dapat langsung digunakan pada pengukuran asam galat dengan teknik voltametri. Penggunaan gelombang ultrasonik diharapkan dapat meningkatkan efisiensi ekstraksi. Proses kavitasasi yang ditimbulkan oleh gelombang ultrasonik pada proses ekstraksi dapat menimbulkan rusaknya dinding sel sampel sehingga meningkatkan efisiensi ekstraksi solut [19, 20]. Voltammogram pengukuran asam galat pada sampel teh hijau ditunjukkan pada Gambar 7.



Gambar 7. Differential pulse voltammogram sampel teh hijau dengan SPCE komersial (a) dan rSPCE 95:5 (b)

Pengukuran ekstrak teh hijau dengan SPCE dan rSPCE 95:5 menghasilkan puncak arus oksidasi II yang cenderung sama intensitasnya dengan arus oksidasi I. Hal ini berbeda dengan yang diperoleh saat pengukuran standar asam galat. Diduga pada ekstrak teh terdapat senyawa lain yang juga memiliki puncak oksidasi pada potensial yang sama dengan puncak oksidasi II asam galat sehingga terjadi efek akumulatif yang menyebabkan intensitas puncak II lebih tinggi. Informasi lain yang diperoleh dari Gambar 7 ialah pada saat ekstrak teh diencerkan, terbentuk puncak lain pada daerah yang berdekatan dengan potensial oksidasi I asam galat sehingga penentuan konsentrasi asam galat dalam ekstrak teh belum dapat ditentukan berdasarkan voltammogram tersebut. Hasil ini juga menunjukkan bahwa SPCE maupun rSPCE belum memiliki selektivitas yang baik dalam membedakan puncak oksidasi asam galat dan senyawa elektroaktif lain yang terdapat dalam ekstrak teh sehingga diperlukan upaya untuk meningkatkan selektivitas dari elektrode.

4. Kesimpulan

Modifikasi elektrode kerja pada SPCE bekas telah berhasil dilakukan menggunakan campuran grafit:polistirena. Komposisi grafit:polistirena yang menunjukkan kinerja elektrokimia paling baik adalah grafit:polistirena (95:5). Elektrode hasil modifikasi tersebut telah diaplikasikan pada deteksi asam galat dalam larutan standar dengan teknik voltametri dan memberikan linearitas, presisi, dan akurasi yang baik. Asam galat menunjukkan 2 puncak oksidasi yang terdeteksi optimum saat menggunakan bufer fosfat 0,1 M pH 2,5 sebagai elektrolit. Pengukuran asam galat dalam sampel teh hijau menggunakan rSPCE telah dilakukan, namun masih diperlukan optimasi metode sebelum diaplikasikan untuk analisis rutin.

Daftar Pustaka

- [1] Marian Naczka, Fereidoon Shahidi, Phenolics in cereals, fruits and vegetables: Occurrence, extraction and analysis, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 41, 5, (2006) 1523–1542 <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2006.04.002>
- [2] Bharti Badhani, Neha Sharma, Rita Kakkar, Gallic acid: a versatile antioxidant with promising therapeutic and industrial applications, *RSC Advances*, 5, 35, (2015) 27540–27557 <http://doi.org/10.1039/C5RA01911G>
- [3] S. Gunckel, P. Santander, G. Cordano, J. Ferreira, S. Munoz, L. J. Nunez-Vergara, J. A. Squella, Antioxidant activity of gallates: an electrochemical study in aqueous media, *Chemico-Biological Interactions*, 114, 1, (1998) 45–59 [https://doi.org/10.1016/S0009-2797\(98\)00041-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2797(98)00041-6)
- [4] Jiří Barek, Arnold G. Fogg, Alexandr Muck, Jiří Zima, Polarography and Voltammetry at Mercury Electrodes, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 31, 4, (2001) 291–309 <http://doi.org/10.1080/20014091076776>
- [5] Richard L. McCreery, Advanced Carbon Electrode Materials for Molecular Electrochemistry, *Chemical Reviews*, 108, 7, (2008) 2646–2687 <http://doi.org/10.1021/cr068076m>
- [6] Jacqueline Marques Petroni, Bruno Gabriel Lucca, Valdir Souza Ferreira, Simple approach for the fabrication of screen-printed carbon-based electrode for amperometric detection on microchip electrophoresis, *Analytica Chimica Acta*, 954, (2017) 88–96 <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.12.027>
- [7] Wei Zhang, Shuyun Zhu, Rafael Luque, Shuang Han, Lianzhe Hu, Guobao Xu, Recent development of carbon electrode materials and their bioanalytical and environmental applications, *Chemical Society Reviews*, 45, 3, (2016) 715–752 <http://doi.org/10.1039/C5CS00297D>
- [8] Hyuncheol Kim, H. Thomas Hahn, Lisa M. Viculis, Scott Gilje, Richard B. Kaner, Electrical conductivity of graphite/polystyrene composites made from potassium intercalated graphite, *Carbon*, 45, 7, (2007) 1578–1582 <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.02.035>
- [9] D. D. L. Chung, Review Graphite, *Journal of Materials Science*, 37, 8, (2002) 1475–1489 <http://doi.org/10.1023/A:1014915307738>
- [10] Jingjing Xu, Haiying Zhang, Gang Chen, Carbon nanotube/polystyrene composite electrode for microchip electrophoretic determination of rutin and quercetin in Flos Sophorae Immaturus, *Talanta*, 73, 5,

(2007) 932–937

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.05.019>

- [11] Min Xiao, Luyi Sun, Jingjing Liu, Yun Li, Kecheng Gong, Synthesis and properties of polystyrene/graphite nanocomposites, *Polymer*, 43, 8, (2002) 2245–2248
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00022-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00022-8)
- [12] Refat Abdel-Hamid, Emad F. Newair, Adsorptive stripping voltammetric determination of gallic acid using an electrochemical sensor based on polyepinephrine/glassy carbon electrode and its determination in black tea sample, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 704, (2013) 32–37
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.06.006>
- [13] Lismery P. Souza, Francielle Calegari, Aldo J. G. Zarbin, Luiz Humberto Marcolino-Júnior, Márcio F. Bergamini, Voltammetric Determination of the Antioxidant Capacity in Wine Samples Using a Carbon Nanotube Modified Electrode, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59, 14, (2011) 7620–7625
<http://doi.org/10.1021/jf2005589>
- [14] Ya-Ling Su, Shu-Hua Cheng, Sensitive and selective determination of gallic acid in green tea samples based on an electrochemical platform of poly(melamine) film, *Analytica Chimica Acta*, 901, (2015) 41–50
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.10.026>
- [15] Aoac International Guideline Working, AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals, in: J AOAC Int, 2002.
- [16] Felipe Hugo Alencar Fernandes, Hérica Regina Nunes Salgado, Gallic Acid: Review of the Methods of Determination and Quantification, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 46, 3, (2016) 257–265
<http://doi.org/10.1080/10408347.2015.1095064>
- [17] Meifeng Chen, Huiping Lv, Xia Li, Zhilong Tian, Xinying Ma, Determination of Gallic Acid in Tea by a Graphene Modified Glassy Carbon Electrode, *International Journal of Electrochemical Science*, 14, (2019) 4852 – 4860
<http://doi.org/10.20964/2019.05.23>
- [18] Sheida Sarafraz, Hossain-Ali Rafiee-Pour, Maryam Khayatkashani, Asa Ebrahimi, Electrochemical determination of gallic acid in *Camellia sinensis*, *Viola odorata*, *Commiphora mukul*, and *Vitex agnus-castus* by MWCNTs-COOH modified CPE, *Journal of Nanostructures*, 9, 2, (2019) 384–395
- [19] Nelly Medina-Torres, Teresa Ayora-Talavera, Hugo Espinosa-Andrews, Angeles Sánchez-Contreras, Neith Pacheco, Ultrasound Assisted Extraction for the Recovery of Phenolic Compounds from Vegetable Sources, *Agronomy*, 7, 3, (2017)
<https://doi.org/10.3390/agronomy7030047>
- [20] Brijesh K. Tiwari, Ultrasound: A clean, green extraction technology, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 71, (2015) 100–109
<https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.04.013>