

DETEKSI VITAMIN B₁ (TIAMINA) MENGGUNAKAN ELEKTRODE PASTA KARBON TERMODIFIKASI KOBALT DAN POLIPIROLA

NISA MI'RAJUN MUPPARIQOH



DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT PERTANIAN BOGOR
BOGOR
2016



Ghalia cipta milik IPB University

Hal Cipta Pendaftar: Unmang-urndang

1. Diambil mengutip sebagian atau seluruh karya yang terdapat dalam dokumen ini dan diperbolehkan untuk :

- a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, pertukaran karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan tesis atau tujuan yang serupa.
 - b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.
2. Dilarang mengutip, menyalin, dan menyalinnya sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin IPB University.

PERNYATAAN MENGENAI SKRIPSI DAN SUMBER INFORMASI SERTA PELIMPAHAN HAK CIPTA

Dengan ini saya menyatakan bahwa skripsi berjudul Deteksi Vitamin B₁ (Tiamina) Menggunakan Elektrode Pasta Karbon Termodifikasi Kobalt dan Polipirola adalah benar karya saya dengan arahan dari komisi pembimbing dan belum diajukan dalam bentuk apa pun kepada perguruan tinggi mana pun. Sumber informasi yang berasal atau dikutip dari karya yang diterbitkan maupun tidak diterbitkan dari penulis lain telah disebutkan dalam teks dan dicantumkan dalam Daftar Pustaka di bagian akhir disertasi ini.

Dengan ini saya melimpahkan hak cipta dari karya tulis saya kepada Institut Pertanian Bogor.

Bogor, Agustus 2016

Nisa Mi'rajun Muppariqoh
NIM G44120038

ABSTRAK

SA M MUPPARIQOH. Deteksi Vitamin B₁ (Tiamina) Menggunakan Elektrode Pasta Karbon Termodifikasi Kobalt dan Polipirola. Dibimbing oleh WULAN TRI WAHYUNI dan BUDI RIZA PUTRA.

Vitamin B₁ teroksidasi pada suasana basa sehingga dapat dideteksi dengan teknik voltametri siklik menggunakan elektrode pasta karbon (EPK) sebagai elektrode kerja. Penelitian ini menggunakan EPK termodifikasi kobalt dan polipirola dengan tujuan meningkatkan sensitivitas dan selektivitas pengukuran. EPK dimodifikasi dengan kobalt melalui deposisi siklik Co, sementara molekularly imprinted polymers (MIP) sebagai pemodifikasi EPK dibuat dengan teknik elektrodeposisi dari pirola. Pengukuran tiamina dalam elektrolit KCl 0.05 M (pH 10, bufer tris) dengan EPK dan EPK termodifikasi menghasilkan puncak oksidasi pada potensial ±0.3 V pada jendela potensial -1.6-1 V dan laju palar 100 mV/s. Kobalt sebagai elektrokatalis dapat meningkatkan puncak arus oksidasi tiamina, tetapi kestabilannya rendah. Pengukuran vitamin B₁ dengan EPK termodifikasi polipirola (EPK-MIPpy) menunjukkan hasil yang lebih baik dibandingkan EPK itu sendiri dengan limit deteksi sebesar 6.9×10^{-5} M dan limit kuantitasi 2.1×10^{-4} M. EPK-MIPpy selektif terhadap pengukuran vitamin B₁. EPK-MIPpy disimpulkan sebagai elektrode kerja yang kinerjanya lebih baik untuk mengukur tiamina daripada EPK dan EPK-Co.

Kata kunci: EPK, kobalt, polipirola, vitamin B₁, voltametri

ABSTRACT

SA M MUPPARIQOH. Detection of Vitamin B₁ (Thiamine) Using Modified Carbon Paste Electrodes with Cobalt and Polypyrrole. Supervised by WULAN TRI WAHYUNI and BUDI RIZA PUTRA.

Vitamin B₁ (thiamine) is oxidized in alkaline medium and can be detected with cyclic voltammetry technique using carbon paste electrode (CPE) as a working electrode. Cobalt and polypyrrole-modified CPE were used in this study to increase sensitivity and selectivity measurement of thiamine. CPE modification with cobalt was performed using electrodeposition of Co, meanwhile molecularly imprinted polymers (MIP) of the modified CPE was prepared through electrodeposition of pyrrole. Measurement of thiamine performed in KCl 0.05 M (pH 10, tris buffer) using CPE and the modified CPE gave an optimum condition of anodic current of thiamine at 0.3 V, potential range (-1.6-1 V), and scan rate of 100 mV/s. Although cobalt is able to increase anodic current, it has low stability. Measurement of thiamine using polypyrrole modified CPE (CPE-MIPpy) showed better result than CPE itself with detection limit of 6.9×10^{-5} M and quantitation limit 2.1×10^{-4} M. CPE-MIPpy is selective to vitamin B₁. In conclusion, CPE-MIPpy as a working electrode showed better performance of thiamine measurement than that of CPE and Co modified-CPE.

Keywords: cobalt, CPE, polypyrrole, vitamin B₁, voltammetry

DETEKSI VITAMIN B₁ (TIAMINA) MENGGUNAKAN ELEKTRODE PASTA KARBON TERMODIFIKASI KOBALT DAN POLIPIROLA

NISA MI'RAJUN MUPPARIQOH

Skripsi
sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar
Sarjana Sains
pada
Departemen Kimia

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT PERTANIAN BOGOR
BOGOR
2016**



Ghalia cipta milik IPB University

Misi Cipta IPB adalah: *Umum yang unggul*

1. Dihasilkan oleh seluruh mahasiswa sebagai hasil dari proses pembelajaran dan pengembangan sumber :

- a. Penguasaan konsep untuk kompetensi diri sendiri, sosial, dan profesional, kemampuan kerja tim, dan tanggung jawab pribadi
 - b. Penguasaan tidak hanya untuk kompetensi yang wajar IPB, IPB-ability
2. Dihasilkan menggunakan dan memperhatikan kelengkapan atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa hak IPB University.

Judul Skripsi: Deteksi Vitamin B₁ (Tiamina) Menggunakan Elektrode Pasta
Karbon Termodifikasi Kobalt dan Polipirola
Nama : Nisa Mi'rajun Muppariqoh
NIM : G44120038

Disetujui oleh

Dr Wulan Tri Wahyuni, MSi
Pembimbing I

Budi Riza Putra, SSi MSi
Pembimbing II

Diketahui oleh



Prof Dr Purwantiningsih Sugita, MS
Ketua Departemen

Tanggal Lulus: **31** AUG 2016

Hal Cipta (Hak Cipta) Universitas Indonesia
1. Diizinkan menyalin sebagian atau seluruhnya secara elektronik hanya untuk keperluan penelitian dan pengembangan akademik
2. Diperbolehkan untuk menyalin sebagian atau seluruhnya secara elektronik hanya untuk keperluan penelitian akademik
3. Diperbolehkan untuk menyalin sebagian atau seluruhnya secara elektronik hanya untuk keperluan penelitian akademik
4. Diperbolehkan untuk menyalin sebagian atau seluruhnya secara elektronik hanya untuk keperluan penelitian akademik
5. Diperbolehkan untuk menyalin sebagian atau seluruhnya secara elektronik hanya untuk keperluan penelitian akademik
6. Diperbolehkan untuk menyalin sebagian atau seluruhnya secara elektronik hanya untuk keperluan penelitian akademik
7. Diperbolehkan untuk menyalin sebagian atau seluruhnya secara elektronik hanya untuk keperluan penelitian akademik
8. Diperbolehkan untuk menyalin sebagian atau seluruhnya secara elektronik hanya untuk keperluan penelitian akademik
9. Diperbolehkan untuk menyalin sebagian atau seluruhnya secara elektronik hanya untuk keperluan penelitian akademik
10. Diperbolehkan untuk menyalin sebagian atau seluruhnya secara elektronik hanya untuk keperluan penelitian akademik

PRAKATA

Puji dan syukur penulis panjatkan kepada Allah *subhanahu wa ta'ala* atas ala karunia-Nya sehingga karya ilmiah ini berhasil diselesaikan. Tema yang ilih dalam penelitian yang dilaksanakan sejak bulan Januari 2016 ini ialah ktrokimia, dengan judul Deteksi Vitamin B₁ (Tiamina) Menggunakan ktrode Pasta Karbon Termodifikasi Kobalt dan Polipirola.

Terima kasih penulis ucapkan kepada Dr Wulan Tri Wahyuni, MSi dan li Riza Putra, MSi selaku pembimbing, serta Dr Deden Saprudin, MSi yang h banyak memberi saran. Di samping itu, penghargaan penulis sampaikan ada Bapak Yani dari bengkel Fisika, Bapak Dede, Eman, Kosasih, dan Bu nung dari divisi Analitik, serta Bapak Eko dan Wawan dari Laboratorium sama. Ungkapan terima kasih juga disampaikan kepada mamah Yani Sopiani, h Didi Sumardi, atas segala doa dan kasih sayangnya. Ungkapan terima kasih a disampaikan kepada Bidikmisi atas bantuan finansial selama menjalani iatan akademik.

Semoga karya ilmiah ini bermanfaat bagi perkembangan ilmu kimia secara umnya dan ilmu elektrokimia secara khususnya.

Bogor, Agustus 2016

Nisa Mi'rajun Muppariqoh

DAFTAR ISI

DAFTAR TABEL	x
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR LAMPIRAN	xi
PENDAHULUAN	1
Latar Belakang	1
Tujuan Penelitian	2
METODE	2
Alat dan Bahan	2
Lingkup Penelitian	2
Pembuatan Elektrode Pasta Karbon (EPK)	3
Pencirian EPK (KCl dan $K_3Fe(CN)_6$)	3
Penentuan Kondisi Pengukuran	4
Pengukuran Vitamin B ₁	4
Deposisi Kobalt pada Permukaan EPK (EPK-Co)	4
Evaluasi Kinerja EPK-Co (Stabilitas)	4
Modifikasi EPK Menggunakan MIP Polipirola (MIPpy)	4
Pencirian EPK Termodifikasi-Pirola Menggunakan SEM	5
Evaluasi Kinerja EPK dan EPK-MIPpy Pada Vitamin B ₁	5
Prosedur Analisis Data	6
HASIL DAN PEMBAHASAN	6
Komposisi Elektrode Pasta Karbon	6
Kondisi Optimum Pengukuran Vitamin B ₁	7
EPK Termodifikasi Kobalt (EPK-Co) dan Kestabilan EPK-Co	10
EPK Termodifikasi <i>Molecular Imprinted Polymers</i> Polipirola (EPK-MIPpy)	12
Morfologi Permukaan EPK dan EPK Termodifikasi Polipirola	13
Evaluasi Kinerja EPK dan EPK-MIPpy pada Pengukuran Vitamin B ₁	14
SIMPULAN DAN SARAN	18
Simpulan	18
Saran	18
DAFTAR PUSTAKA	19
LAMPIRAN	21

DAFTAR TABEL

1	Presisi metode pengukuran vitamin B ₁ menggunakan EPK dan EPK-MIPpy	16
2	ringkasan kinerja analitik EPK dan EPK-MIPpy pada pengukuran vitamin B ₁	18

DAFTAR GAMBAR

1	Struktur Vitamin B ₁	1
2	Skema pembuatan elektrode pasta karbon (Putra 2013)	3
3	Voltamogram siklik K ₃ Fe(CN) ₆ 5 mM dan KCl 50 mM diukur dengan EPK variasi komposisi 7:3 dan 2:1 (b/b) pada kecepatan payar 250 mV/s	6
4	Voltamogram siklik Vitamin B ₁ 5 mM dalam KCl 50 mM dan bufer tris pH 10 diukur dengan EPK 7:3 (b/b) pada kecepatan payar 100 mV/s	7
5	Mekanisme reaksi oksidasi vitamin B ₁ menjadi tiokrom	8
5	Voltamogram siklik Vitamin B ₁ 5 mM dalam KCl 50 mM, penambahan NaOH pH 10 dan bufer tris pH 10 diukur dengan EPK variasi komposisi 7:3 (b/b) pada kecepatan payar 100 mV/s	8
7	Voltamogram siklik Vitamin B ₁ 5 mM dalam KCl 50 mM dan bufer tris pH 10 diukur dengan EPK variasi komposisi 7:3 (b/b) pada kecepatan payar 100 mV/s pada berbagai jendela potensial	9
8	Voltamogram siklik Vitamin B ₁ 5 mM dalam KCl 50 mM, penambahan bufer tris pH 10 diukur menggunakan EPK 7:3 (b/b) pada jendela potensial -1.6 - 1 V dengan berbagai kecepatan payar. Inset: kurva hubungan akar kecepatan payar dengan arus puncak oksidasi.	10
9	Voltammogram siklik vitamin B ₁ 5 mM dalam KCl 50 mM dengan penambahan bufer tris pH 10 menggunakan EPK-Co pada kecepatan payar 100 mV/s	11
10	Voltamogram siklik vitamin B ₁ 5 mM dalam KCl 50 mM dengan penambahan bufer tris pH 10 diukur menggunakan EPK-Co yang dipayar berkali-kali dengan kecepatan payar 100 mV/s	11
11	Voltamogram siklik Vitamin B ₁ 5 mM dalam KCl 50 mM penambahan bufer tris pH 10 diukur menggunakan EPK-MIPpy pada kecepatan payar 100 mV/s dan dialirkan N ₂ .	12
12	Voltamogram siklik Vitamin B ₁ 5 mM, Vitamin B ₆ 5 Mm, dan campurannya diukur menggunakan EPK-MIPpy pada kecepatan payar 100 mV/s dan dialirkan gas N ₂	13
13	Morfologi permukaan EPK (atas), EPK-MIPpy (kiri bawah) dan EPK-py (kanan bawah) dikarakterisasi menggunakan SEM dengan perbesaran 5000 kali	14
14	Kurva hubungan antara konsentrasi Vitamin B ₁ dan arus puncak oksidasi vitamin B ₁ . Inset: Voltamogram siklik Vitamin B ₁ berbagai konsentrasi	15
15		

DAFTAR LAMPIRAN

1	Bagan alir penelitian	21
2	Persamaan garis antara konsentrasi vitamin B ₁ dan arus puncak oksidasi 6 kali ulangan menggunakan EPK	22
3	Persamaan garis antara konsentrasi vitamin B ₁ dan arus puncak oksidasi 6 kali ulangan menggunakan EPK-MIPpy	22
4	Stabilitas arus dan potensial puncak oksidasi vitamin B ₁ menggunakan EPK	23
5	Stabilitas arus dan potensial puncak oksidasi vitamin B ₁ menggunakan EPK-MIPpy	23
6	Keterulangan arus dan potensial puncak oksidasi vitamin B ₁ menggunakan EPK	24
7	Keterulangan arus dan potensial puncak oksidasi vitamin B ₁ menggunakan EPK-MIPpy	24



Ghalia cipta milik IPB University

Makalah Pendidikan Lingkungan

1. Diambil mengutip sebagian atau seluruh karya orang tanpa mencantumkan dan menyediakan sumber :

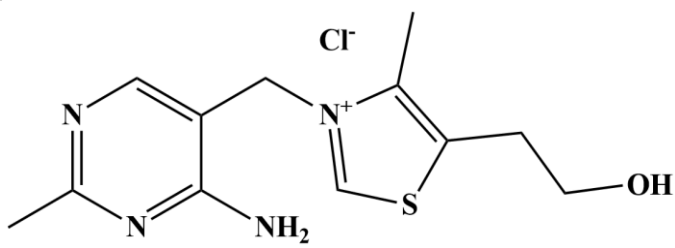
- a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, pertukaran karya ilmiah, pemrosesan literatur, penerjemahan atau tujuan sosial lainnya.
- b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar IPB University.

2. Dilarang mengutipkan dan menyalin karya orang lain untuk tujuan komersial atau IPB University.

PENDAHULUAN

Latar Belakang

Vitamin B₁ atau tiamina (3-[(4-amino-2-metilpirimidina-5-il)metil]-5-(2-hidroksietil)-4-metiltiazol-3-ium klorida) (Gambar 1) berperan dalam pengembangan otak dan syaraf (Suh *et al.* 2013). Cadangan vitamin B₁ dalam tubuh manusia sedikitnya 30 g (Jain *et al.* 2015). Apabila tubuh kekurangan vitamin B₁, dapat terjadi penyakit beri-beri yang mengganggu fungsi sistem syaraf. Hal ini dapat diatasi dengan mengonsumsi vitamin B₁ dari sumber makanan maupun suplemen.



Gambar 1 Struktur vitamin B₁

Pentingnya peranan vitamin B₁ dalam tubuh membuat semakin berkembangnya metode untuk mendeteksi vitamin B₁ dalam makanan ataupun suplemen tertentu. Metode yang telah dikembangkan antara lain kromatografi cair kinerja tinggi (Suh *et al.* 2013), kemiluminesens (Ruiz *et al.* 2005), dan fluoresens (Purbia *et al.* 2016). Keunggulan metode-metode tersebut ialah keakuratan dan koefisien determinasi yang tinggi, serta limit deteksi yang rendah. Namun demikian, metode tersebut memiliki kelemahan seperti preparasi sampel yang rumit, membutuhkan instrumen yang canggih, dan biaya yang tinggi. Hal ini dapat diatasi dengan metode elektrokimia, khususnya voltametri. Teknik ini memiliki keunggulan, antara lain sensitif, menghasilkan data yang dapat diinterpretasikan secara kuantitatif pada tingkat konsentrasi rendah, analisis cepat, mudah, dan murah (Brahman *et al.* 2012; Oni *et al.* 2002). Vitamin B₁ dapat dideteksi secara elektrokimia karena dapat teroksidasi menjadi tiokrom pada suasana basa (Oni *et al.* 2002).

Metode elektrokimia dalam mendeteksi kadar vitamin B₁ telah dikembangkan oleh Laraswati (2015) menggunakan elektrode pasta karbon (EPK) termodifikasi zeolit dan Co²⁺ yang menghasilkan arus puncak oksidasi (*i*_{pa}) pada pH 2.75 dengan limit deteksi (LD) 1.03×10⁻² M. Oni *et al.* (2002) menghasilkan *i*_{pa} vitamin B₁ pada pH 10 dengan LD 1.46×10⁻⁵ M. Hasil penelitian Laraswati (2015) memiliki kelemahan, yaitu menghasilkan arus yang tidak stabil setelah EPK-zeolit-Co²⁺ dipakai sebanyak 30 kali pemaparan. Selisih pH yang cukup jauh pada kedua penelitian tersebut dan rendahnya keterulangan pengukuran vitamin B₁ yang dilakukan oleh Laraswati (2015) melatari penelitian ini. Selain masalah keterulangan pengukuran, EPK menghasilkan arus dan selektivitas yang rendah sehingga perlu dimodifikasi untuk meningkatkan kinerjanya. Pemoifikasi EPK yang digunakan dalam penelitian ini ialah kobalt dan *molecularly imprinted polymers* (MIP) polipirola.



Penggunaan kobalt telah digunakan oleh Laraswati (2015). Kemampuan katalisis yang dimilikinya membuat kobalt mampu meningkatkan kinerja pengukuran vitamin B₁ dengan EPK. Keunggulan menggunakan MIP polipirola dibuktikan oleh Koirala *et al.* (2015). MIP polipirola dapat lektropolimerisasi pada berbagai material, memiliki konduktivitas listrik, dan memberikan selektivitas pengukuran. Cetakan molekul yang terbentuk sebagai il interaksi polimer dengan molekul menjadi saringan yang menjadikan MIP ipirola bersifat selektif. Pelapisan pirola pada EPK menggunakan metode ktropolimerisasi memiliki kelebihan di antaranya dapat melapisi permukaan ktrode yang kecil dan tidak merata serta ketebalan lapisan polipirola dapat tur dengan variasi waktu polimerisasi (Panasyuk *et al.* 1998). Elektrode pasta bon yang dimodifikasi dengan kobalt (EPK-Co) dan MIP polipirola (EPK-Ppy) diharapkan dapat meningkatkan stabilitas dan sensitivitas pengukuran adap vitamin B₁ dibandingkan dengan EPK.

Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan membuat elektrode pasta karbon termodifikasi kobalt (EPK-Co) dan MIP polipirola (EPK-MIPpy) yang dapat mendeteksi vitamin B₁ menggunakan metode voltametri. Modif diharapkan akan meningkatkan sensitivitas dan selektivitas EPK dibandingkan dengan yang tidak nodifikasi.

METODE

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan ialah alat kaca yang umum di laboratorium, ensiostat EDAQ, sonikator 42 Hz (As One), neraca analitik (Sartorius), pH ter (Hanna Instrumen), mikroskop elektron pemayaran (SEM) JEOL JSM-50LA tabung kaca diameter 2.5 mm, lumpang dan alu, serta perangkat lunak *hem v 2.1.0* dan *Origin Pro 7.0*.

Bahan-bahan yang dibutuhkan yaitu grafit, parafin, standar vitamin B₁-HCl media), KCl, K₃Fe(CN)₆, CoCl₂.6H₂O, pirola (Sigma Aldrich), NaOH, H₂SO₄, l, KOH, H₃PO₄, H₃BO₃, CH₃COOH, CH₃OH, bufer tris pH 10, gas nitrogen, vat tembaga, kertas minyak, elektrode Pt, elektrode Ag/AgCl, air deionisasi, tas saring, dan akuades.

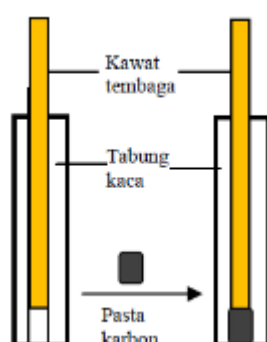
Lingkup Penelitian

Penelitian ini terdiri atas 3 tahap utama, yaitu pembuatan EPK, modifikasi K dengan kobalt dan polipirola, serta evaluasi kinerja EPK dan EPK nodifikasi. EPK yang telah dibuat berperan sebagai elektrode kerja dan irikan dengan K₃Fe(CN)₆ serta ditentukan kondisi pengukuran (elektrolit,

jendela potensial, kecepatan payar, dan pH) yang optimum untuk vitamin B₁. EPK dimodifikasi menggunakan kobalt melalui proses deposisi siklik. MIP polipirola dilapisi pada permukaan EPK melalui proses elektropolimerisasi. EPK-MIPpy dicirikan menggunakan SEM. Elektrode kerja yang telah dimodifikasi dievaluasi kinerjanya menggunakan parameter linearitas, ketelitian, limit deteksi, limit kuantitasi, stabilitas, dan keterulangan serta dibandingkan dengan EPK yang tidak dimodifikasi. Pengukuran voltametri dilakukan menggunakan potensiostat EDAQ. Pengukuran menggunakan EPK sebagai elektrode kerja, Ag/AgCl sebagai elektrode pembanding, dan Pt sebagai elektrode tambahan.

Pembuatan Elektrode Pasta Karbon (EPK) (Putra 2013 dengan Modifikasi)

Grafrit dan parafin dicampurkan dengan nisbah 7:3 dan 2:1 (b/b). Campuran dihomogenkan menggunakan sonikator selama 15 menit, lalu digerus dan dipadatkan menggunakan lumpang dan alu selama 30 menit sehingga terbentuk pasta. Kemudian campuran dimasukkan ke dalam tabung kaca berdiameter 2.5 mm yang telah disisipkan tembaga hingga tersisa ruang kosong sekitar 3 mm dari ujung tabung serta pangkal tabung direkatkan dengan lem. Setelah padat, permukaan elektrode diratakan dengan cara digosokkan searah kertas minyak. Penggosokan dihentikan saat warna hitam dari karbon tidak lagi menempel pada kertas minyak. Elektrode pasta karbon dapat diukur setelah disimpan ± 2 hari pada suhu kamar.



Gambar 2 Skema pembuatan elektrode pasta karbon (Putra 2013)

Pencirian EPK (KCl dan K₃Fe(CN)₆) (Prasek *et al.* 2012 dengan Modifikasi)

Elektrode pasta karbon yang telah dibuat diperiksa kinerjanya terhadap KCl dan K₃Fe(CN)₆. Variasi konsentrasi KCl yang digunakan, ialah 0.1, 0.5, dan 0.05 M, dipayar dari $-0.5-1.2$ V dengan kecepatan payar 100 mV/s menggunakan teknik voltametri siklik. Elektrode yang sama digunakan untuk mengukur K₃Fe(CN)₆ konsentrasi 0.005 M dimulai dari $-0.5-1.2$ V dengan kecepatan payar 250 mV/s.

Penentuan Kondisi Pengukuran (Jendela Potensial, Kecepatan Payar, dan pH) (Prasek *et al.* 2012 dengan Modifikasi)

Penentuan jendela potensial optimum untuk pengukuran vitamin B₁ menggunakan variasi jendela potensial dari $-1.6-1$ V dengan selang 0.2 V. Sementara kecepatan payar divariasikan dari 50 sampai 250 mV/s setiap kelipatan mV/s. Untuk penentuan pH, larutan vitamin B₁ dalam KCl dicampurkan dengan larutan NaOH 0.1 M pH 10 dan bufer tris pH 10 secara terpisah. Setiap campuran dipayar pada kondisi jendela potensial dan kecepatan payar yang optimum.

Pengukuran Vitamin B₁ (Oni *et al.* 2002 dengan Modifikasi)

Vitamin B₁ dilarutkan dalam elektrolit (campuran KCl dan bufer tris pH 10 dengan nisbah konsentrasi 1:10). Teknik pengukuran yang digunakan ialah voltametri siklik pada kondisi pengukuran optimum yang telah ditentukan.

Deposisi Kobalt pada Permukaan EPK (EPK-Co) (Liu *et al.* 2014)

EPK dipayar dengan teknik voltametri siklik menggunakan larutan Cl₂.6H₂O pada potensial $-1-0.5$ V sebanyak 50 kali siklus. EPK-Co yang telah terbentuk digunakan untuk mengukur vitamin B₁ 5 mM.

Evaluasi Kinerja EPK-Co (Stabilitas)

Vitamin B₁ dilarutkan dalam elektrolit dengan nisbah konsentrasi 1:10. pada kondisi pengukuran terbaik. Pengukuran dilakukan berkali-kali sampai penurunan arus teramati.

Modifikasi EPK Menggunakan MIP Polipirola (MIPpy) (Koirala *et al.* 2015; Suratman *et al.* 2004 dengan Modifikasi)

MIP polipirola dibuat melalui elektropolimerisasi menggunakan potensiostat. Elektrode kerja yang telah dibuat dihubungkan dengan potensiostat sama Ag/AgCl sebagai elektrode pembanding dan Pt sebagai elektrode referensi. Ketiga elektrode tersebut dicelupkan ke dalam larutan vitamin B₁ 0.01 dan monomer pirola 0.1 M dalam bufer Britton-Robinson pH 3, lalu dilakukan elektrodposisi pada potensial 0.9 V selama 180 detik. Setelah elektropolimerisasi selesai, lapisan yang terbentuk dicuci dan direndam dengan air deionisasi selama 1 jam. Air deionisasi digunakan untuk mengekstraksi vitamin B₁ yang tertanam dalam film. Elektrode tersebut selanjutnya disebut EPK-MIPpy. EPK-polipirola (EPK-py) dibuat dengan cara yang sama seperti MIP, tetapi tidak memakai vitamin B₁.

Pencirian EPK Termodifikasi-Pirola Menggunakan SEM (Koirala *et al.* 2015 dengan Modifikasi)

Morfologi permukaan EPK dan EPK-py dianalisis menggunakan SEM (JEOL JSM-6360LA) dengan potensial pemercepat 10 kV dengan perbesaran 5000 kali.

Evaluasi Kinerja EPK dan EPK-MIPpy Pada Vitamin B₁ (Brahman *et al.* 2012; ICH 2005; Oni *et al.* 2002 dengan Modifikasi)

Larutan vitamin B₁ dalam KCl dengan penambahan bufer tris pH 10 dibuat dengan konsentrasi berderet yaitu 0.01, 0.004, 0.0016, 0.00064, dan 0.000256 M. larutan masing-masing dipayar pada kondisi optimum pengukuran sebanyak 6 kali ulangan, dengan 3 kali siklisasi pemayaran pada setiap ulangan dengan satu elektrode digunakan untuk setiap konsentrasi. Dari prosedur ini didapatkan data untuk menentukan linearitas, ketelitian, limit deteksi, dan limit kuantitasi.

Linearitas dan Ketelitian

Ada 6 buah kurva kalibrasi hubungan antara konsentrasi dan arus puncak oksidasi vitamin B₁. Kurva tersebut dialurkan dan dievaluasi linearitasnya dari nilai koefisien determinasinya. Ketelitian metode dinyatakan sebagai persentase simpangan baku relatif (%SBR).

Limit Deteksi dan Limit Kuantitasi

Simpangan baku dari titik potong sumbu y dan kemiringan pada 6 kurva kalibrasi digunakan untuk menghitung LD dan LK. LD dan LK ini menggambarkan sensitivitas dari metode voltametri.

Persamaan:

$$LD = \frac{3.3s}{m}$$

$$LK = \frac{10s}{m}$$

Keterangan:

LD = Limit Deteksi

LK = Limit kuantitasi

s = standar deviasi titik potong sumbu y

m = rerata kemiringan

Stabilitas

Dua elektrode (EPK dan EPK-MIPpy) dipayar terhadap vitamin B₁ selama 2 hari dengan 3 kali pemayaran dan dihitung % SBR dari arus dan potensial oksidasi .

Keterulangan

Enam elektrode (masing-masing 3 dari EPK dan EPK-MIPpy) dipayar terhadap larutan vitamin B₁ yang sama sebanyak 3 kali pemayaran dan dihitung %SBR dari arus dan potensialnya.

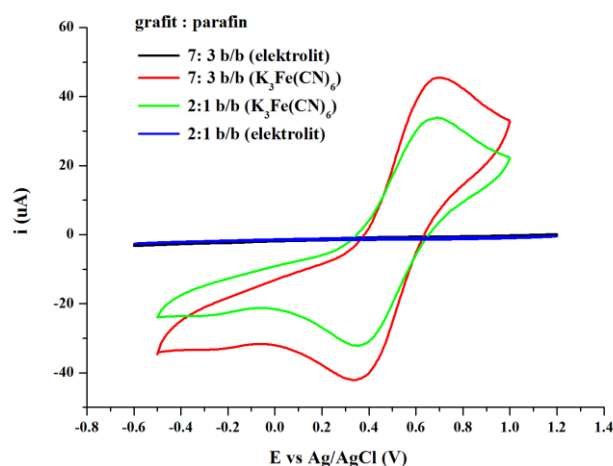
Prosedur Analisis Data

Arus dan potensial dari analit yang dibaca oleh potensiostat ditampilkan menggunakan aplikasi EChem dan diolah lebih lanjut agar lebih mudah diinterpretasikan menggunakan aplikasi *Origin 7* g hasil olahan data berupa voltammogram, kurva, dan grafik.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Komposisi Elektrode Pasta Karbon

Elektrode kerja merupakan tempat terjadinya reaksi redoks analit sehingga menjadi komponen penting dalam pengukuran menggunakan voltametri. EPK dipilih sebagai elektrode kerja karena bersifat inert sehingga reaksi redoks dari analit dapat teramati tanpa terganggu oleh aktivitas redoks dari elektrode. Selain itu, EPK memiliki arus latar belakang yang rendah, jendela potensial yang lebar, dan lebih ekonomis jika dibandingkan dengan platinum dan emas (Svancara *et al.* 2012). EPK merupakan campuran dari grafit dan zat pengikat seperti parafin. Komposisi keduanya akan memengaruhi kinerja EPK. Komposisi grafit dan parafin divariasikan dengan nisbah 7:3 dan 2:1 berdasarkan bobot. Setiap komposisi dipayari terhadap larutan elektrolit KCl 50 mM dan analit $K_3Fe(CN)_6$ 5 mM. Hasil yang diperoleh menunjukkan adanya puncak oksidasi (0.69 V) dan reduksi (0.38 V) dari $K_3Fe(CN)_6$. Komposisi grafit dan parafin 7:3 memberikan arus oksidasi 1.3 kali lebih besar dibandingkan dengan komposisi 2:1 (Gambar 3). Komposisi parafin yang terlalu banyak dapat mengurangi efektivitas penangkapan elektron pada permukaan karbon sehingga arus yang dihasilkan akan rendah (Svancara *et al.* 2012).



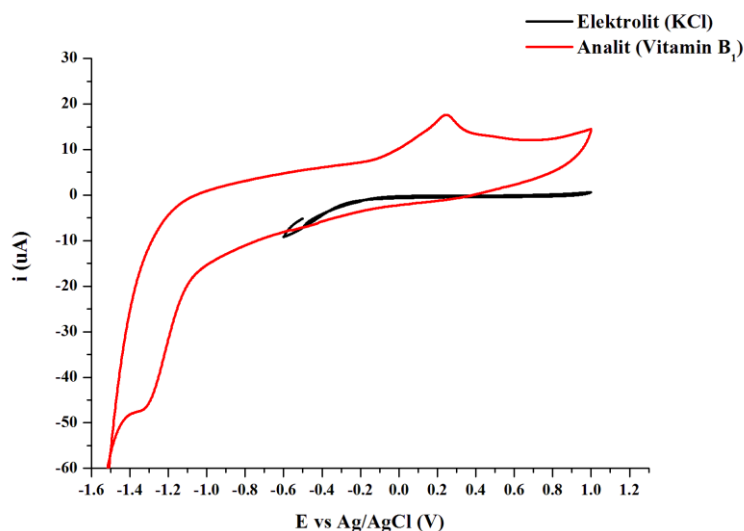
Gambar 3 Voltammogram siklik $K_3Fe(CN)_6$ 5 mM dan KCl 50 mM diukur dengan EPK dengan variasi komposisi 7:3 dan 2:1 (b/b) pada kecepatan payar 250 mV/s

Kondisi Optimum Pengukuran Vitamin B₁

Elektrolit

Salah satu faktor yang perlu diperhatikan saat pengukuran secara voltametri ialah elektrolit. Elektrolit berperan sebagai media transfer elektron sehingga elektron bergerak ke permukaan elektrode dan terbaca sebagai arus. Pada penelitian ini KCl dipilih sebagai elektrolit karena tidak memberikan arus latar belakang yang berpengaruh terhadap reaksi vitamin B₁. KCl mempunyai jendela potensial yang lebar pada EPK (Skoog *et al.* 2007), reaksi redoks K⁺ dan Cl⁻ terjadi pada potensial yang sangat positif, yaitu 2.93 V dan 1.36 V (Chang 2003).

KCl sebagai elektrolit divariasikan pada 3 konsentrasi, yaitu 50, 100, dan 500 mM. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa KCl dengan konsentrasi 50 mM merupakan elektrolit yang paling sesuai karena arus latar belakang bernilai rendah. Pada KCl dengan konsentrasi 100 mM, dan 500 mM arus latar belakang lebih tinggi, diduga berasal dari dari arus non-Faraday berupa *charging current*. Gambar 4 menunjukkan voltammogram siklik (VS) dari vitamin B₁ 5 mM dalam KCl 50 mM. Dapat diamati bahwa puncak vitamin B₁ (0.3 V) tidak terganggu oleh keberadaan arus latar belakang dari elektrolit KCl 50 mM.

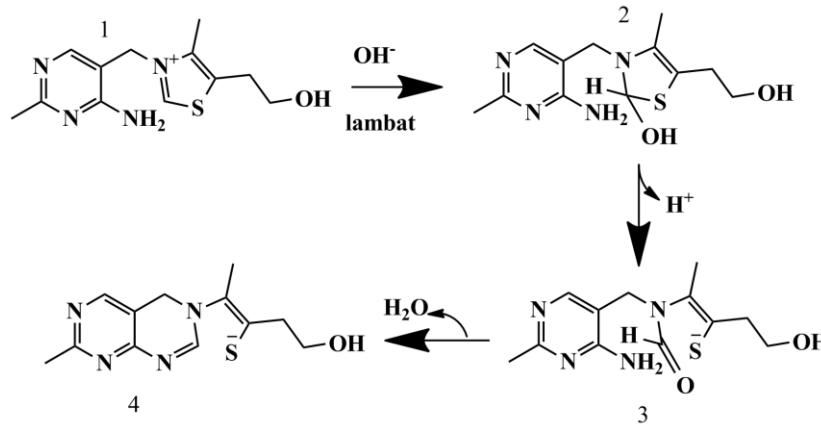


Gambar 4 Voltamogram siklik Vitamin B₁ 5 mM dalam KCl 50 mM dan bufer tris pH 10 diukur dengan EPK 7:3 (b/b) pada kecepatan payar 100 mV/s

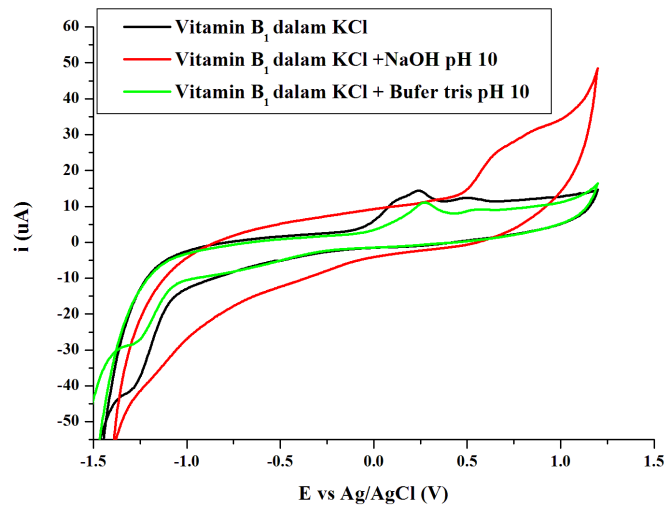
pH Optimum

Oksidasi vitamin B₁ menjadi tiokrom (Gambar 5) dipengaruhi oleh pH larutan elektrolit. Menurut Oni *et al.* (2002) vitamin B₁ dapat teroksidasi menjadi tiokrom pada suasana basa (pH 8 – 10). Pada penelitian ini dilakukan pengukuran vitamin B₁ diukur dalam elektrolit KCl dan elektrolit KCl yang pH-nya dikondisikan menggunakan NaOH dan bufer Tris. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa terjadi perbedaan arus dan potensial puncak oksidasi vitamin B₁. Respons vitamin B₁ dalam KCl dan KCl-bufer tris pH 10 memiliki kesamaan nilai potensial oksidasi (0.25 V), sedangkan potensial oksidasi vitamin B₁ dalam KCl-NaOH 0.1 M pH 10 teramati pada 0.72 V (Gambar 6). Bergesernya potensial

idasi ke arah potensial yang lebih positif mengindikasikan reaksi oksidasi semakin sulit terjadi.



Gambar 5 Mekanisme reaksi oksidasi vitamin B₁ menjadi tiokrom



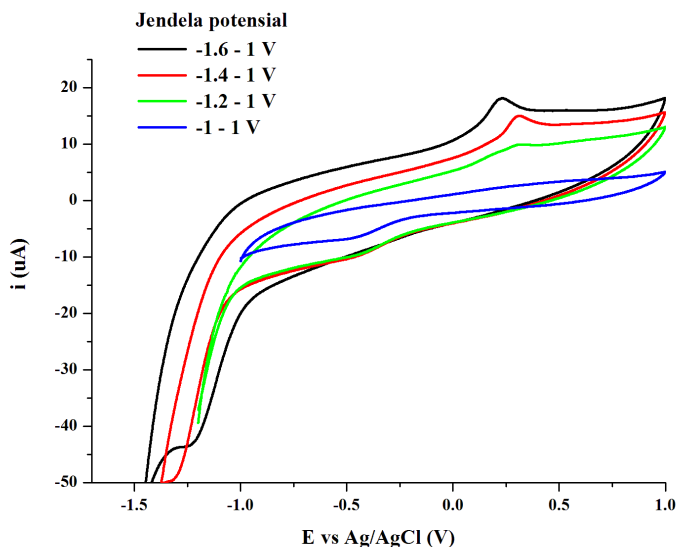
Gambar 6 Voltamogram siklik vitamin B₁ 5 mM dalam KCl 50 mM, penambahan NaOH pH 10 dan bufer tris pH 10 diukur dengan EPK variasi komposisi 7:3 (b/b) pada kecepatan payar 100 mV/s

Vitamin B₁ dalam KCl memberikan arus 1.6 kali lebih besar dibandingkan dengan KCl-bufer tris pH 10. Namun pada ulangan pengukuran yang dilakukan, intensitas arus puncak oksidasi tidak konsisten (data tidak ditunjukkan). Berdasarkan hasil tersebut, KCl-bufer tris pH 10 digunakan sebagai elektrolit pada pengukuran selanjutnya.

Jendela Potensial

Jendela potensial menggambarkan rentang potensial terjadinya reaksi redoks analit. Jendela potensial yang baik dapat menggambarkan puncak analit dengan jelas tanpa gangguan puncak redoks elektrolit. Gambar 7 menunjukkan voltammogram siklik vitamin B₁ yang diukur pada berbagai jendela potensial. Pada potensial -1.2-1 V dan -1-1 V belum terlihat adanya puncak oksidasi

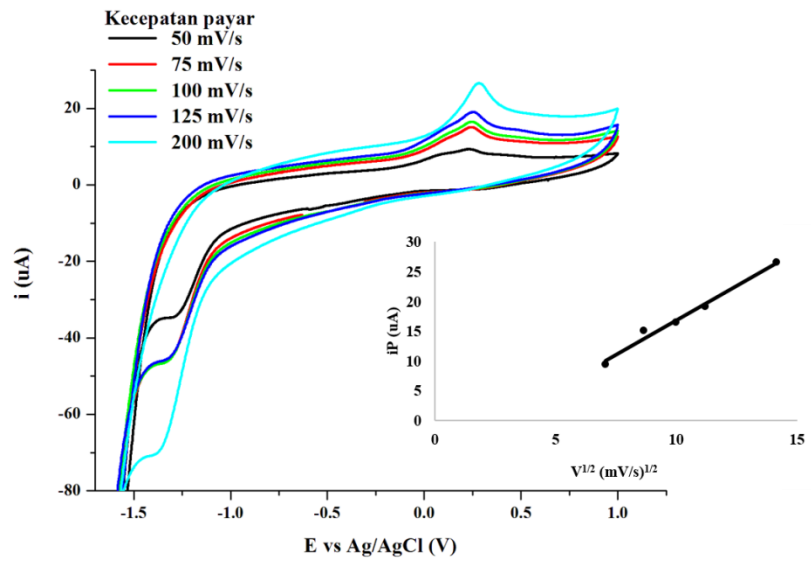
vitamin B₁. Puncak oksidasi vitamin B₁ baru terlihat ketika jendela potensial diperlebar dari -1.4-1 V. Puncak oksidasi vitamin B₁ juga teramati saat digunakan jendela potensial -1.6-1 V. Jendela potensial yang dipilih untuk pengukuran selanjutnya ialah -1.6-1 V, karena menghasilkan arus yang paling tinggi (17.9 μA pada potensial 0.3 V).



Gambar 7 Voltamogram siklik vitamin B₁ 5 mM dalam KCl 50 mM dan bufer tris pH 10 diukur dengan EPK variasi komposisi 7:3 (b/b) pada kecepatan payar 100 mV/s pada berbagai jendela potensial

Kecepatan Payar

Kecepatan payar berpengaruh pada intensitas puncak oksidasi vitamin B₁. Pemilihan kecepatan payar optimum perlu memerhatikan sifat mudah tidaknya vitamin B₁ untuk mengalami reaksi oksidasi dan tinggi arus puncak oksidasi yang dihasilkan. Meningkatnya kecepatan payar berbanding lurus dengan intensitas arus oksidasi vitamin B₁ (Gambar 8). Kecepatan payar yang dipilih ialah 100 mV/s. Hal ini mempertimbangkan kecepatan reaksi oksidasi vitamin B₁ menjadi tiokrom yang berlangsung lambat (Preedy *et al.* 2013). Pada kecepatan payar yang lebih tinggi, dikhawatirkan oksidasi vitamin B₁ menjadi tiokrom tidak dapat terjadi secara sempurna.



Gambar 8 Voltamogram siklik vitamin B₁ 5 mM dalam KCl 50 mM, penambahan bufer tris pH 10 diukur menggunakan EPK 7:3 (b/b) pada jendela potensial -1.6–1 V dengan berbagai kecepatan payar. Inset: kurva hubungan akar kecepatan payar dengan arus puncak oksidasi

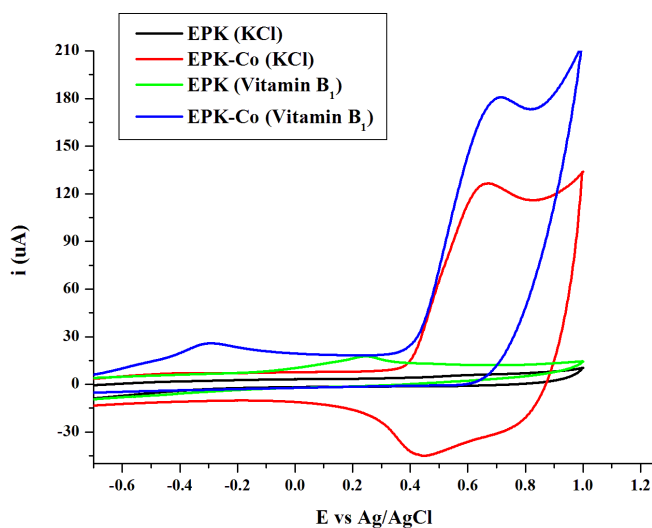
Berdasarkan persamaan Randles-Sevcik, apabila arus puncak (I_p) berbanding lurus dengan akar kuadrat kecepatan payar $V^{1/2}$ berbanding lurus, maka transfer muatan yang terjadi dari larutan ke permukaan elektrode berada di bawah pengaruh difusi. Sementara apabila hubungan antara arus puncak (I_p) dan kecepatan payar V berbanding lurus maka transfer muatan yang terjadi dari larutan ke permukaan elektrode berada di bawah pengaruh adsorpsi (Scholz *et al.* 2000). Arus puncak yang dihasilkan oleh vitamin B₁ berbanding lurus dengan akar kuadrat dari kecepatan payar yang diberikan dengan nilai $R^2 = 0.9832$ (inset pada Gambar 8). Hal ini mengindikasikan bahwa transfer muatan berada di bawah pengaruh difusi. Difusi terjadi dari larutan ke permukaan elektrode akibat adanya gradien konsentrasi dan fluks yang meningkat pada elektrode seiring meningkatnya kecepatan payar (Wang 2006).

EPK Termodifikasi Kobalt (EPK-Co) dan Kestabilan EPK-Co

Pada penelitian ini, sensitivitas EPK ditingkatkan melalui modifikasi dengan logam kobalt. Kobalt dalam bentuk $CoCl_2$ direduksi dan terdeposisi menjadi Co^0 pada permukaan EPK melalui teknik deposisi siklik sebanyak 50 kali. EPK-Co yang terbentuk digunakan untuk mengukur vitamin B₁ 5 mM. Voltamogram yang diperoleh menunjukkan bahwa puncak oksidasi vitamin B₁ yang diukur menggunakan EPK-Co mengalami kenaikan arus sebesar 1.44 kali dibandingkan dengan EPK (Gambar 9). Selain arus, nilai potensial oksidasi vitamin B₁ bergeser menjadi lebih kecil dari 0.23 menjadi -0.3 V, mengindikasikan bahwa reaksi oksidasi vitamin B₁ lebih mudah terjadi pada EPK-Co. Menurut Skoog *et al.* (2007), semakin kecil nilai potensial oksidasi suatu analit, semakin mudah suatu analit tersebut mengalami reaksi oksidasi. Kenaikan arus dan pergeseran nilai potensial

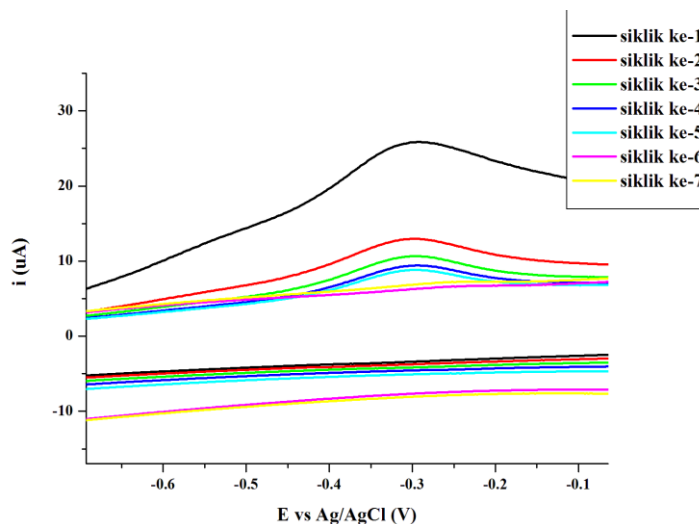
Hal-Cita-Jurnal-Ilmiah-IPB-University
 1. Diizinkan untuk dipublikasikan sebagai artikel ilmiah pada jurnal ini untuk keperluan akademik dan penelitian lainnya.
 2. Pengutipan harus mencantumkan nama penulis, judul artikel, nama jurnal, volume, nomor, dan tahun terbit.
 3. Penulis tidak bertanggung jawab atas kesalahan yang terjadi akibat penggunaan data yang tidak akurat.
 4. Perbedaan mengutip dan menyalin dengan cara lain akan dipertimbangkan sebagai pelanggaran hak cipta.
 5. Untuk informasi lebih lanjut, silakan hubungi pengelola jurnal di alamat email: ipb@ipb.ac.id atau kunjungi alamat website: www.ipb.ac.id

vitamin B₁ tersebut disebabkan oleh Co yang berperan sebagai elektrokatalis melalui mekanisme transfer elektron yang dihasilkan dari proses oksidasi vitamin B₁ menjadi tiokrom.



Gambar 9 Voltammogram siklik vitamin B₁ 5 mM dalam KCl 50 mM dengan penambahan bufer tris pH 10 menggunakan EPK-Co pada kecepatan payar 100 mV/s dan dialirkan N₂

Stabilitas EPK-Co dievaluasi melalui pengukuran vitamin B₁ 5 mM beberapa kali ulangan. Hasil yang didapat menunjukkan terjadi penurunan yang signifikan dari intensitas puncak oksidasi vitamin B₁ (Gambar 10). Hal ini berarti EPK-Co tidak stabil digunakan untuk pengukuran vitamin B₁.



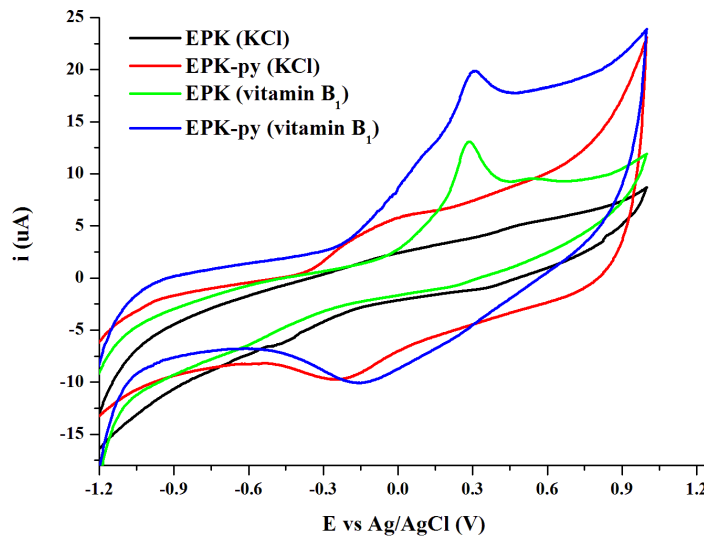
Gambar 10 Voltammogram siklik vitamin B₁ 5 mM dalam KCl 50 mM dengan penambahan bufer tris pH 10 diukur menggunakan EPK-Co yang dipayar berkali-kali dengan kecepatan payar 100 mV/s dan dialirkan N₂

EPK Termodifikasi *Molecular Imprinted Polymers* Polipirola (EPK-MIPpy)

Polipirol dipilih sebagai pemodifikasi EPK karena memiliki konduktivitas yang baik dan dapat disintesis secara elektrokimia pada permukaan EPK melalui elektropolimerisasi (Koirala *et al.* 2015). Vitamin B₁ dicampurkan dengan monomer pirola sebelum proses elektropolimerisasi agar vitamin B₁ berada pada matriks polipirola. Terperangkapnya vitamin B₁ pada polipirola terjadi melalui reaksi hidrogen antara gugus N-H pada pirola dengan gugus O-H dan N-H pada vitamin B₁. Selanjutnya, vitamin B₁ diekstraksi dengan pelarut porogenik sehingga diperoleh *molecular imprinted polymer* (MIP) pada permukaan EPK. Keberadaan Ppy pada permukaan EPK diharapkan dapat meningkatkan selektivitas EPK dalam pengukuran vitamin B₁. MIPpy berperan sebagai cetakan yang hanya dapat terikat oleh molekul vitamin B₁. Sehingga hanya vitamin B₁ yang dapat mencapai permukaan elektrode dan menghasilkan respon berupa arus oksidasi.

Respon EPK-MIPpy pada Pengukuran Vitamin B₁

Voltamogram siklik vitamin B₁ yang diukur dengan EPK dan EPK-MIPpy menunjukkan adanya kenaikan intensitas puncak oksidasi vitamin B₁ sebesar 1.5 kali saat diukur dengan EPK-MIPpy (Gambar 11). Proses transfer elektron yang terjadi pada permukaan EPK-MIPpy lebih mudah terjadi karena sifat konduktivitas listrik yang dimiliki oleh polipirola.

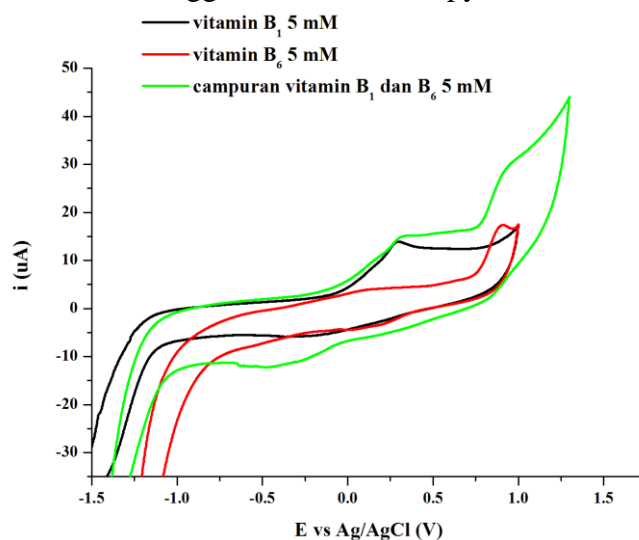


Gambar 11 Voltamogram siklik vitamin B₁ 5 mM dalam KCl 50 mM penambahan bufer tris pH 10 diukur menggunakan EPK-MIPpy pada kecepatan payar 100 mV/s dan dialirkan N₂

Selektivitas EPK-MIPpy pada Pengukuran Vitamin B₁

Selektivitas menunjukkan kemampuan suatu metode untuk membedakan analit dari matriks atau pengganggu lainnya. Selektivitas EPK-MIPpy pada pengukuran vitamin B₁ dievaluasi menggunakan vitamin B₆ (piridoksin) sebagai pengganggu. EPK-MIPpy dapat mendeteksi vitamin B₁ dan vitamin B₆ secara bersamaan (Gambar 12). Puncak oksidasi vitamin B₆ dapat terdeteksi karena

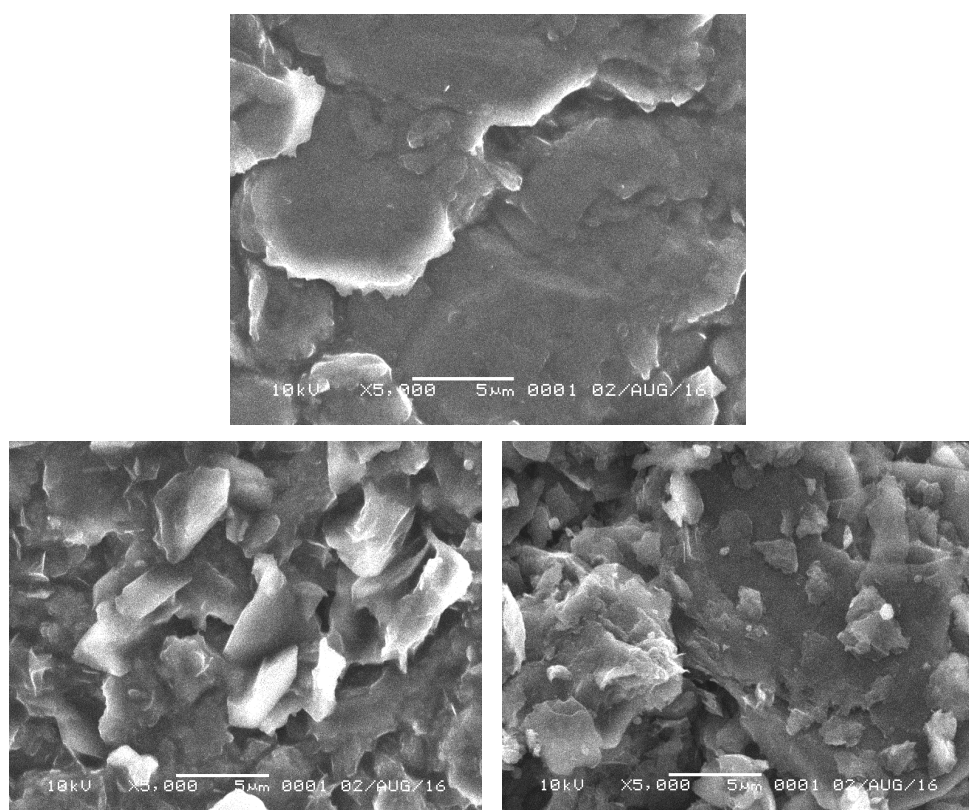
molekul vitamin B₆ dapat lolos melewati cetakan vitamin B₁ dan mencapai permukaan EPK. Lolosnya vitamin B₆ dimungkinkan karena ukuran molekulnya lebih kecil dibandingkan vitamin B₁. Sekalipun EPK-MIPpy dapat dilewati oleh vitamin B₆, pengukuran vitamin B₁ tidak terganggu karena puncak oksidasi vitamin B₁ dan vitamin B₆ berada pada potensial yang berbeda sehingga puncaknya dapat dibedakan. Hal ini membuka peluang dilakukannya pengukuran vitamin B₁ dan vitamin B₆ menggunakan EPK-MIPpy.



Gambar 12 Voltamogram siklik vitamin B₁ 5 mM, Vitamin B₆ 5 Mm, dan campurannya diukur menggunakan EPK-MIPpy pada kecepatan payar 100 mV/s dan dialirkan gas N₂

Morfologi Permukaan EPK dan EPK Termodifikasi Polipirola

Morfologi permukaan EPK, EPK-MIPpy, dan EPK-py diamati menggunakan SEM. EPK memiliki struktur permukaan yang paling halus diantara sedangkan EPK-MIPpy paling kasar dan tidak beraturan. Struktur tak beraturan dari EPK-MIPpy terbentuk dari interaksi vitamin B₁ dengan polipirola saat elektropolimerisasi kemudian vitamin B₁ diekstraksi sehingga meninggalkan cetakan. EPK-py lebih beraturan dibandingkan EPK-MIPpy karena yang terdapat pada permukaannya hanya polipirola.

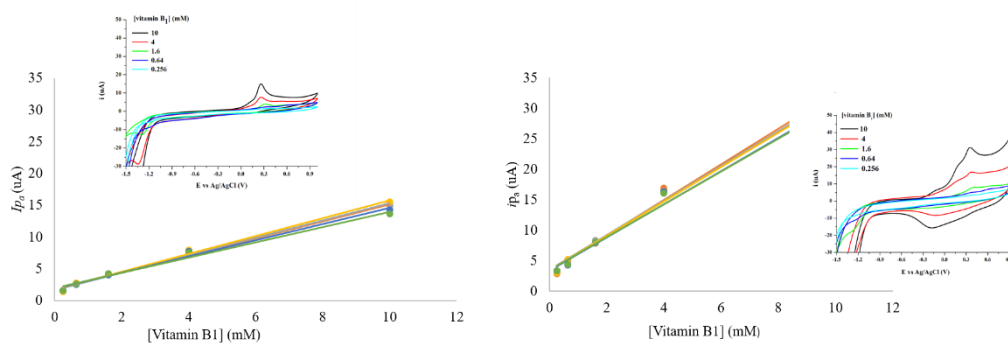


Gambar 13 Morfologi permukaan EPK (atas), EPK-MIPpy (kiri bawah) dan EPK-py (kanan bawah) dikarakterisasi menggunakan SEM dengan perbesaran 5000 kali

Evaluasi Kinerja EPK dan EPK-MIPpy pada Pengukuran Vitamin B₁

Linearitas

Linearitas menunjukkan hubungan respon arus terhadap variasi konsentrasi pada kondisi pengukuran yang optimum. Linearitas EPK dan EPK-Ppy diukur dengan variasi konsentrasi vitamin B₁ 0.256–10 mM sebanyak 6 ulangan. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi vitamin B₁ intensitas arus oksidasi semakin meningkat. Hal ini mengindikasikan semakin banyak molekul vitamin B₁ yang teroksidasi (Gambar 13). Linearitas dievaluasi berdasarkan nilai koefisien determinasi (R^2) yang diperoleh dari kurva hubungan konsentrasi dengan arus puncak oksidasi. Regresi linear yang diperoleh untuk pengukuran vitamin B₁ dengan EPK dan EPK-MIPpy berturut-turut adalah $i_{pa} \text{ (}\mu\text{A)} = 1336.9 x + 1.66 \text{ (}R^2 = 0.9966)$ dan $i_{pa} \text{ (}\mu\text{A)} = 2805.8 x + 3.40 \text{ (}R^2 = 0.9900)$. Hubungan konsentrasi dengan intensitas arus oksidasi vitamin B₁ pada pengukuran dengan EPK-MIPpy lebih linear dibandingkan dengan EPK. Selain itu nilai kemiringan pengukuran vitamin B₁ dengan EPK-MIPpy lebih tinggi menunjukkan sensitivitas EPK-MIPpy pada pengukuran vitamin B₁ lebih baik dibandingkan EPK.



Gambar 14 Kurva hubungan antara konsentrasi vitamin B₁ dan arus puncak oksidasi vitamin B₁. Inset: voltamogram siklik vitamin B₁ berbagai konsentrasi

Limit Deteksi dan Limit Kuantitasi

Limit deteksi (LD) menunjukkan konsentrasi terendah dari suatu analit yang dapat dideteksi oleh alat dalam hal ini elektrode pasta karbon, namun tidak untuk kuantitasi. LD untuk EPK-MIPpy sebesar 6.9×10^{-5} M (Lampiran 2 dan 3). Nilai ini 9.7 kali lebih rendah dibandingkan EPK, artinya sensitivitas EPK-MIPpy dalam pengukuran vitamin B₁ lebih baik dibandingkan dengan EPK. Limit kuantitasi (LK) menunjukkan konsentrasi terendah dari suatu analit yang dapat ditentukan oleh suatu metode pada tingkat ketelitian dan ketepatan yang baik. LK EPK-MIPpy pada pengukuran vitamin B₁ 11.42 kali lebih rendah dibandingkan EPK. Hasil tersebut menunjukkan bahwa EPK-MIPpy dapat digunakan cukup baik untuk pengukuran vitamin B₁ pada konsentrasi yang cukup rendah.

Presisi Pengukuran Vitamin B₁ dengan EPK dan EPK-MIPpy

Presisi menunjukkan nilai ketelitian pengukuran berdasarkan nilai persen simpangan baku relatif (%SBR). Semakin kecil %SBR semakin teliti metode/teknik yang digunakan. Presisi diukur pada 5 deret konsentrasi dan masing-masing dilakukan 6 kali ulangan. %SBR untuk EPK dan EPK-MIPpy berturut-turut sebesar 3.68% dan 3.90% (Tabel 1) yang berarti teknik voltametri siklik memiliki ketelitian yang baik untuk EPK dan EPK-MIPpy.

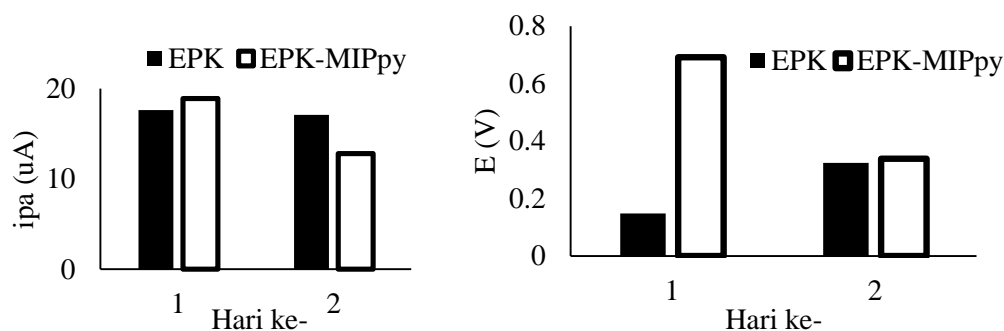
Tabel 1 Presisi metode pengukuran vitamin B₁ menggunakan EPK dan EPK-MIPpy

amin (M)	EPK ip (uA)	EPK-MIPpy ip (uA)	EPK rerata (uA)	EPK-MIPpy rerata (uA)	EPK SD	EPK-MIPpy SD	EPK %SBR	EPK-MIPpy %SBR
x 10 ⁻⁴	1.5	3.3						
	1.5	2.9						
	1.4	3.3	1.5	3.2	0.09	0.16	5.96	5.22
	1.4	3.1						
	1.6	3.3						
	1.6	3.3						
x 10 ⁻⁴	2.5	4.9						
	2.7	5						
	2.7	5.1	2.65	4.8	0.1	0.37	3.95	7.81
	2.8	5.2						
	2.6	4.3						
	2.6	4.4						
x 10 ⁻³	4	7.9						
	4	8.1						
	4.2	8.3	4.08	8.1	0.1	0.15	2.40	1.88
	4.1	7.9						
	4.2	8						
	4	8.1						
10 ⁻³	7.7	16.6						
	7.7	16.9						
	7.9	16.2	7.75	16	0.12	0.28	1.58	1.75
	7.9	16.5						
	7.7	16.4						
	7.6	16.1						
10 ⁻²	15	31.2						
	14.9	31.7						
	15	31.3	14.7	31	0.67	0.87	4.53	2.85
	15.5	30.9						
	14.3	29.7						
	13.6	29.6						
rata						3.68	3.90	

Stabilitas dan Keterulangan EPK dan EPK-MIPpy

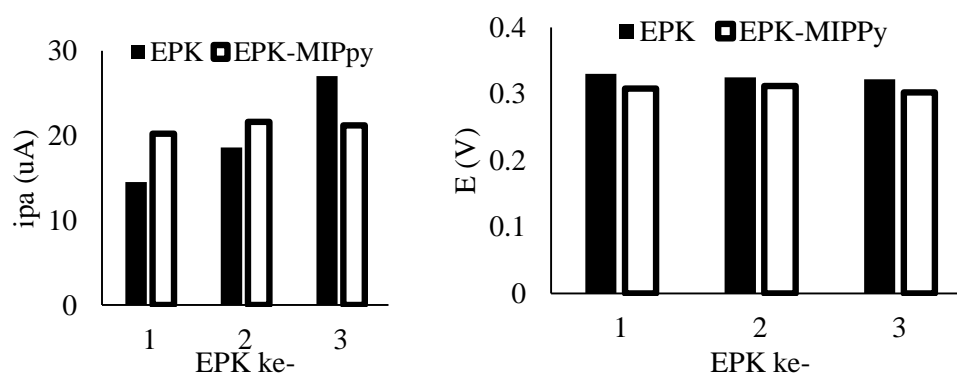
Pengujian stabilitas diperlukan untuk mengetahui konsistensi respons dari elektrode kerja. Stabilitas dan keterulangan dievaluasi berdasarkan nilai %SBR dan potensial dari puncak oksidasi vitamin B₁. Stabilitas arus oksidasi EPK

lebih baik dibandingkan EPK-MIPpy. EPK menghasilkan respon arus yang stabil pada pengukuran hingga hari ke-7 (Gambar 15 dan Lampiran 4), sementara respon arus EPK-MIPpy mengalami penurunan sebesar 32% setelah penggunaan selama 2 hari (Gambar 15 dan Lampiran 5). Stabilitas potensial oksidasi dari EPK-MIPpy lebih rendah dibandingkan EPK, namun masih dalam batas toleransi dengan nilai %SBR kurang dari 5% (ICH 2005) (Lampiran 4 dan 5)



Gambar 15 Stabilitas pengukuran arus (kiri) dan potensial (kanan) vitamin B₁ menggunakan EPK dan EPK-MIPpy

Keterulangan diperlukan untuk mengevaluasi keseragaman pembuatan EPK dan EPK-MIPpy. Keterulangan dievaluasi berdasarkan %SBR arus dan potensial puncak oksidasi vitamin B₁. Keterulangan arus puncak oksidasi dari EPK-MIPpy lebih baik dibandingkan dengan EPK karena arus yang dihasilkan oleh tiga elektrode seragam, yaitu 21 ± 0.7 uA, sedangkan EPK menghasilkan arus yang fluktuatif sebesar 20 ± 6.3 uA (Gambar 16).



Gambar 16 Keterulangan pengukuran arus (kiri) dan potensial (kanan) vitamin B₁ menggunakan EPK dan EPK-MIPpy

Keterulangan potensial puncak oksidasi EPK yang diperoleh kurang baik dengan nilai %SBR 5.40% (Lampiran 6 dan 7). Kurang seragamnya antara satu EPK dengan EPK yang lain karena pembuatan EPK masih konvensional. Keterulangan potensial oksidasi EPK-MIPpy sangat baik karena polimerisasi pirola pada permukaan EPK dilakukan menggunakan potensiostat. Secara keseluruhan EPK-MIPpy memiliki sensitivitas dan keterulangan yang lebih tinggi namun masih kurang stabil dibandingkan dengan EPK.

Tabel 2 Ringkasan kinerja analitik EPK dan EPK-MIPpy pada pengukuran vitamin B₁

Parameter	EPK	EPK-MIPpy	EPK-MnPc (Oni <i>et al.</i> 2002)
Potensial puncak (V)	0.32	0.32	0.4
Angka linearitas (M)	2.56×10^{-4} - 1×10^{-2}	-	-
Sensitivitas (uA/M)	1 336.9	2 805.8	-
Respon (uA)	1.66	3.4	-
efisien Determinasi (R^2)	0.9866	0.99	-
Limit Deteksi (M)	6.7×10^{-4}	6.9×10^{-5}	1.46×10^{-5}
Limit Kuantifikasi (M)	2.4×10^{-3}	2.1×10^{-4}	-
Perulangan arus puncak oksidasi (SBR)	1.64	8.31	-
Perulangan potensial puncak (%SBR)	1.41	2.10	-
Perulangan arus puncak oksidasi (SBR)	1.89	1.56	-
Perulangan potensial puncak (SBR)	5.41	0.26	-

SIMPULAN DAN SARAN

Simpulan

Vitamin B₁ dapat dideteksi menggunakan metode voltametri dengan elektrode pasta karbon sebagai elektrode kerjanya yang dipayar dari -1.6-1 V dengan kecepatan payar 100 mV/s dan penambahan bufer tris pH 10 signal yang asilkan berupa arus puncak oksidasi yang berada di potensial ±0.32 V . Dari dua pemodifikasi, kobalt hanya meningkatkan sensitivitas, kobalt bersifat tidak baik dibandingkan dengan EPK. Pengukuran vitamin B₁ dengan EPK modifikasi polipirola (EPK-MIPpy) menunjukkan hasil yang lebih baik dibandingkan EPK. EPK-MIPpy selektif terhadap pengukuran vitamin B₁. EPK-MIPpy sebagai elektrode kerja menunjukkan kinerja yang lebih baik untuk pengukuran tiamina dari pada EPK dan EPK-Co.

Saran

EPK-MIPpy dapat dikembangkan menjadi sensor berupa strip tes agar penggunaannya lebih praktis dalam mendeteksi vitamin B₁. Kobalt dapat bertindak sebagai elektrokatalis namun spesinya masih labil sehingga diperlukan penelitian untuk mencari spesi kobalt yang stabil sehingga dapat digunakan sebagai pemodifikasi pada EPK.

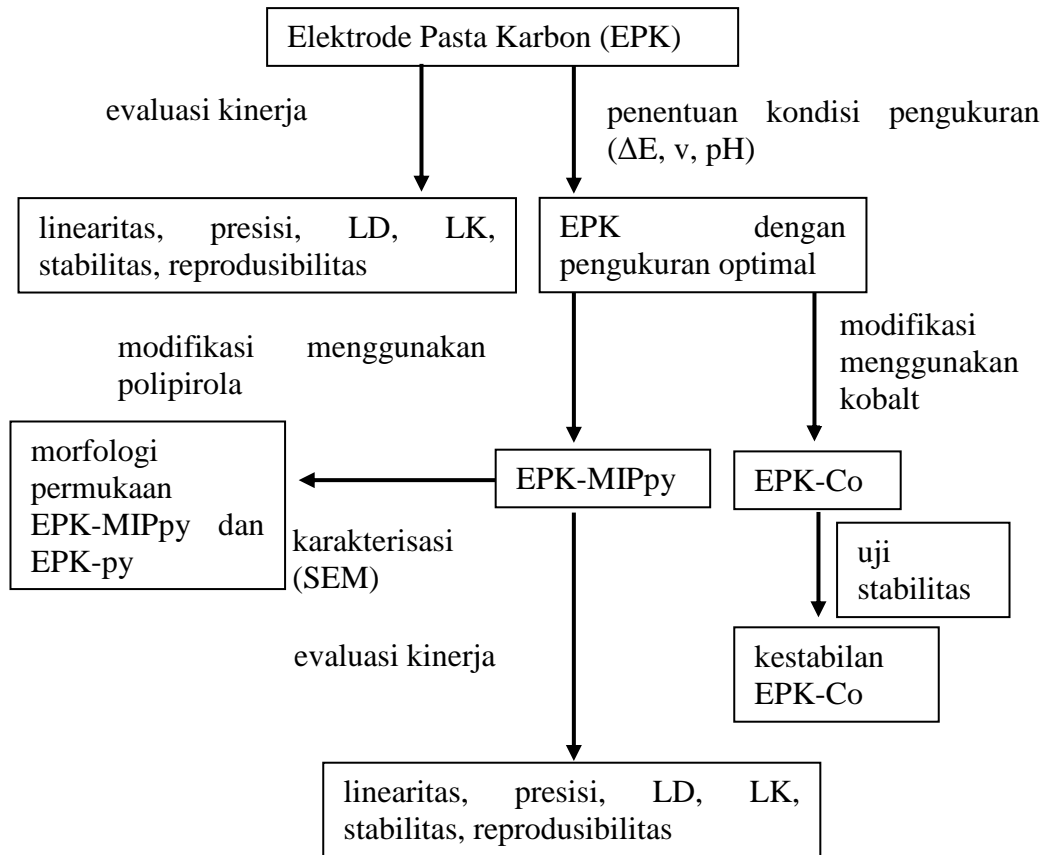
DAFTAR PUSTAKA

- Brahman PK, Dar RH, Pitre KS. 2012. Adsorptive stripping voltammetric study of vitamin B1 at multi-walled carbon nanotube paste electrode. *Arabian Journal of Chemistry*.016: 1-8.
- Chang R. 2003. *General Chemistry: The Essential Concepts Third Edition*. New York (US): The McGraw-Hill Companies.
- [ICH] International Conference on Harmonisation. 2005. *Validation of Analytical Procedures*:
- Jain A, Mehta R, Al-Ani M, Hill JA, Winchester DE. 2015. Determining the role of thiamine deficiency in systolic heart failure: a meta-analysis and systematic review. *Journal of Cardiac Failure*. 21(12): 1000-1007.
- Koirala K, Sevilla FB, Santos JH. 2015. Biomimetic potentiometric sensor for chlorogenic acid based electrosynthesized polypyrrole. *Sensor and Actuators B*.
- Laraswati H. 2015. Elektrode pasta karbon zeolit alam termodifikasi kobalt (ii) untuk deteksi vitamin B₁ [Skripsi]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Liu YC, Switzer JA, Koza JA. 2014. Conversion of electrodeposited Co(OH)₂ to CoOOH and Co₃O₄, and comparison of their catalytic activity for the oxygen evolution reaction. *Electrochemical Acta* 140: 359-265.
- Nezamzadeh-Ejehieh A, Pouya P. 2013. Voltammetric determination of riboflavin based on electrocatalytic oxidation at zeolite-modified carbon paste electrodes. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 20:2146-2152.
- Oni J, Philippe W, Tebello N. 2002. Voltammetric detection of vitamin B₁ at carbon paste electrode and its determination in tablets. *Electroanalysis*. 14:1165-1168.
- Panasyuk T, Dall'Orto VC, Marrazza G, El'skaya A, Piletsky S, Rezzano I, Mascini M. 1998. Molecular Imprints polymers prepared by electropolymerization of Ni-(Protoporphyrin IX). *Analytical Letters*. 31(11):1809-1824.
- Prasek J, Libuse T, Imrich G, Petra B, Jana D, Jana C, Vojtech A, Rene K, Jaromir H. 2012. Optimization of planar three-electrode system for redox system detection. *International Journal of Electrochemical Science*. 7:1785-1801.
- Preedy VR, Hayashi H, Do B, Ahmed MH, Berrendorff L, Shibata K, Fukuwatari T, Lildballe DL, Rychlik M, Yagi T. 2013. *B Vitamins and Folate: Chemistry, Analysis, Function, and Effects*. London (UK): RSC publishing.
- Purbia R dan Paria S. 2016. A simple turn on fluorescent sensor for the selective detection of thiamine using coconut water derived luminescent carbon dots. *Biosensor and Bioelectronics*. 79: 467-475.
- Putra BR. 2013. Elektrode pasta karbon zeolit alam termodifikasi heksadesiltrimetilamonium bromida untuk deteksi kromium(vi) [tesis]. Bogor (ID): Institut Pertanian Bogor.
- Ruiz TP, Lozano CM, Martinez MDG. 2009. Simultaneous determination of thiamine and its phosphate esters by a liquid chromatographic method based on post-column photolysis and chemiluminescence detection. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. 50: 315-319.

- Polz. 2010. *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*. Ed ke-2. Berlin (DE): Springer.
- Sog DA, Holler FJ, Crouch SR. 2007. *Principles of Instrumental Analysis sixth edition*. Canada (CD): Thomson books/cole.
- Jun JH, Junghyun K, Juhee J, Kyunghyun K, Suel GL, Hyun-Deok C, Yura J, Sang Beom H. 2013. Determination of thiamine in pharmaceutical preparations by reverse phase liquid chromatography without use of organic solvent. *Bull Korean Chem Sos.* 34(6):1745-1750.
- Pratman A, Buchari, Noviandri I, Gandasmita S. 2004. Study of electropolymerization processes of polypyrrole by cyclic voltammetric technique. *Indonesian Journal of Chemistry.* 4(2):117-124.
- Princara I, Kalcher K, Walcarius A, Vytras K. 2012. *Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes*. Boca Raton (FR): CRC Pr.
- Skoog DG, Holler FJ, Crouch SR. 1979. *Textbook Of Macro and Semimicro Qualitative Inorganic Analysis*. New York (US): Longman.
- Skoog J. 2000. *Analytical Electrochemistry second edition*. New York (US): Wiley-VCH.

LAMPIRAN

Lampiran 1 Bagan alir penelitian



mpiran 2 Persamaan garis antara konsentrasi vitamin B₁ dan arus puncak oksidasi 6 kali ulangan menggunakan EPK

Ulangan	Persamaan garis	Kemiringan	Intersep	Koefisien determinasi
1	1 360.4x + 1.65	1 360.4	1.65	0.9941
2	1 341.8x + 1.73	1 341.8	1.73	0.9933
3	1 353.8x + 1.77	1 353.8	1.77	0.9857
4	1 404.2x + 1.70	1 404.2	1.70	0.993
5	1 361.1x + 1.14	1 361.1	1.14	0.9683
6	1 200.1x + 1.96	1 200.1	1.96	0.9852
Rerata		1 336.9	1.66	0.9866
SB		70.27	0.27	0.0097
LD				6.73×10^{-4} M
LK				2.04×10^{-3} M

mpiran 3 Persamaan garis antara konsentrasi vitamin B₁ dan arus puncak oksidasi 6 kali ulangan menggunakan EPK-MIPpy

Ulangan	Persamaan garis	Kemiringan	Intersep	Koefisien determinasi
1	2 855.3x + 3.44	2 850.9	3.34	0.9915
2	2 915.5x + 3.30	2 915.5	3.30	0.9898
3	2 838.2x + 3.47	2 838.2	3.47	0.9940
4	2 815.8x + 3.43	2 815.8	3.43	0.9906
5	2 715.2x + 3.38	2 715.2	3.38	0.9861
6	2 694.9x + 3.40	2 694.9	3.40	0.9883
Rerata		2 805.08	3.39	0.9900
SB		84.52	0.05	0.0027
LD				6.9×10^{-5} M
LK				2×10^{-4} M

Lampiran 4 Stabilitas arus dan potensial puncak oksidasi vitamin B₁ menggunakan EPK

	Hari 1		Hari 2	
	ip (uA)	E (V)	ip (uA)	E (V)
	17.7	0.148	17.4	0.322
	17.9	0.148	16.9	0.322
	17.3	0.148	17	0.332
Rerata per-EPK	17.6	0.148	17.1	0.325
SD per-EPK	0.3055	0	0.2645	0.006
%SBR Per-EPK	1.73	0	1.54	1.77
Rerata ip (uA)	17.3			
Rerata E (V)	0.237			
Rerata SB (ip)	0.2850			
Rerata SB (V)	0.0028			
Rerata % SBR (E)	1.64			
Rerata % SBR (ip)	0.89			

Lampiran 5 Stabilitas arus dan potensial puncak oksidasi vitamin B₁ menggunakan EPK-MIPpy

	Hari 1		Hari 2	
	ip (uA)	E (V)	ip (uA)	E (V)
	22.2	0.672	12.8	0.332
	18.8	0.702	12.8	0.342
	15.9	0.702	12.8	0.342
Rerata per-EPK	18.9	0.692	12.8	0.338
SD per-EPK	3.153	0.0173	0	0.005
%SBR PER-EPK	16.62	2.50	0	1.70
Rerata ip (uA)	15.8			
Rerata E (V)	0.515			
Rerata SB (ip)	1.576			
Rerata SB (V)	0.011			
Rerata % SBR (E)	8.31			
Rerata % SBR (ip)	2.10			

mpiran 6 Keterulangan arus dan potensial puncak oksidasi vitamin B₁ menggunakan EPK

	EPK 1		EPK 2		EPK 3	
	ip (uA)	E (V)	ip (uA)	E (V)	ip (uA)	E (V)
	14.1	0.322	18.8	0.322	27	0.322
	14.3	0.338	18.7	0.322	27.6	0.322
	15.3	0.332	18.3	0.332	26.4	0.322
ata per-K	14.5	0.330	18.6	0.325	27	0.322
per-EPK	0.642	0.008	0.26	0.006	0.6	0
BR PER-K	4.41	2.44	1.42	1.7	2.22	0
ata ip (uA)						20.0
ata E (V)						0.326
ata SB (ip)						0.50
ata SB (V)						0.0046
ata % SBR						2.68
ata % SBR						1.40

mpiran 7 Keterulangan arus dan potensial puncak oksidasi vitamin B₁ menggunakan EPK-MIPpy

	EPK 1		EPK 2		EPK 3	
	ip (uA)	E (V)	ip (uA)	E (V)	ip (uA)	E (V)
	20.3	0.312	21.5	0.312	21.1	0.302
	20.4	0.312	21.7	0.312	21.1	0.302
	20	0.302	21.7	0.312	21.5	0.302
ata per-EPK	20.2	0.308	21.6	0.312	21.2	0.302
per-EPK	0.208	0.006	0.115	0	0.231	0
BR PER-K	1.02	1.87047	0.53376	0	1.08763	0
ata ip (uA)						21.0
ata E (V)						0.307
ata SB (ip)						0.184
ata SB (V)						0.002
ata % SBR						0.88
ata % SBR						0.62

RIWAYAT HIDUP

Penulis dilahirkan di Bogor pada tanggal 21 Desember 1993 yang merupakan putri pertama dari empat bersaudara. Ayah penulis bernama Didi Sumardi dan ibunya bernama Yani Sopiani. Pada tahun 2009 penulis diterima sebagai siswi di Sekolah Menengah Atas Negeri 1 Cibinong dan lulus pada tahun 2012. Setelah lulus penulis melanjutkan kuliah di IPB melalui jalur SNMPTN-undangan dan diterima di jurusan kimia FMIPA IPB serta selama kuliah penulis mendapatkan beasiswa dari BIDIK MISI.

Selama kuliah penulis aktif sebagai Asisten Praktikum mata kuliah Kimia B dari tahun 2013-2016, Kimia Dasar II tahun 2016, Kimia Analitik Layanan pada tahun 2015, dan Praktikum Analisis Instrumental pada tahun 2016. Pada tahun 2015 penulis mengikuti praktik lapangan di Pusat penelitian Biomaterial LIPI Cibinong. Selain itu penulis aktif di organisasi yaitu himpunan mahasiswa kimia yang dikenal dengan singkatan IMASIKA. Pada tahun 2013-2014 penulis menjadi anggota dari departemen pengembangan keilmuan dan keprofesian mahasiswa, dan pada tahun berikutnya penulis menjadi ketua departemen keilmuan. Dalam bidang karya tulis pun penulis pernah menjadi finalis dari beberapa kompetisi seperti Finalis Explo Science FMIPA IPB pada tahun 2013, PKM didanai dikti pada tahun 2014 dan 2015.