

Pembuatan Elektroda Kerja *Graphene Oxide* untuk Analisis Parasetamol secara Siklik Voltametri

Synthesis of Graphene Oxide Electrode for Paracetamol Analysis by Cyclic Voltammetry

Kuminingsih May Lukmana^(1*) and Pirim Setiarso⁽²⁾

*Departement of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences
State University of Surabaya
Jl. Ketintang Surabaya (60231), telp 031-8298761*

*Corresponding author, email: pirimsetiarso@unesa.ac.id

Abstrak. Pada penelitian ini, *Graphene oxide* dibuat dengan menggunakan metode *Improved Hummer* untuk deteksi parasetamol secara siklik voltametri. Alasan utama menggunakan elektroda *Graphene oxide* untuk deteksi parasetamol adalah sifat konduktor dari *Graphene oxide*. Puncak arus katodik pada elektroda *Graphene Oxide* memiliki nilai lebih sensitif dibandingkan elektroda pasta karbon. Pengukuran deteksi parasetamol secara siklik voltametri memiliki beberapa faktor yang digunakan untuk mendeteksi parasetamol secara tepat. Faktor yang dapat berpengaruh yaitu komposisi elektroda, pH larutan, waktu deposisi, dan laju pindai. Pada penelitian ini deteksi parasetamol menggunakan elektroda *Graphene oxide* memiliki komposisi elektroda optimum pada perbandingan *Graphene oxide* dengan paraffin yaitu 8:2. pH larutan optimum untuk deteksi parasetamol yaitu 6, waktu deposisi 5 detik dan laju pindai 200 mV/detik. Elektroda *Graphene oxide* memiliki limit deteksi hingga 0,494 ppm atau 0,00327 mM (3,27 nM) dengan recovery 99,615%. sensor yang diusulkan menunjukkan selektivitas yang baik, sensitivitas, pengulangan yang stabil dan presisi.

Kata kunci: *Graphene oxide*, siklik voltametri, parasetamol.

Abstract . In this study, *Graphene oxide* was made by using *Improved method Hummer* for paracetamol detection by cyclic voltammetry. The main reason for using *Graphene oxide* electrode for paracetamol detection is the conductive nature of *Graphene oxide*. The cathodic current peak in the *Graphene Oxide* electrode has a more sensitive value than the carbon paste electrode. Paracetamol detection of cyclic voltammetric detection has several factors used to accurately detect paracetamol. Factors that can affect the electrode composition, the pH of the solution, the deposition time, and the scan rate. In this study, paracetamol detection using *Graphene oxide* electrode has the optimum electrode composition in the ratio of *Graphene oxide* with paraffin 8: 2. pH of optimum solution for detection of paracetamol 6, 5-second deposition time and scan rate 200 mV / sec. *Graphene oxide* electrode has a detection limit of up to 0.494 ppm or 0.00327 mM (3.27 μ M) with recovery 99.615%. the proposed sensor shows good selectivity, sensitivity, stable repetition and precision.

Keywords: *Graphene oxide*, cyclic voltammetry, paracetamol.

PENDAHULUAN

Acetaminophen atau parasetamol (PA) adalah obat sangat penting karena banyak digunakan untuk analgesik dan antipiretik [1]. Pada aplikasinya penentuan kadar parasetamol dalam dunia farmasi sangat penting, karena overdosis parasetamol dapat menyebabkan nekrosis hepatik dan pengaruh keracunan lainnya. Sepanjang tahun 2010 ada 4.300 panggilan gawat darurat yang dipicu oleh obat-obatan penurun panas. Kebanyakan adalah parasetamol yakni 3.000 kasus, sedangkan sisanya adalah ibuprofen yakni 1.300. Kasus overdosis

parasetamol pada anak selalu ada minimal sekali dalam sebulan, ada yang mengalami kerusakan hati, dari yang ringan hingga berat [2]. Pada fenomena tersebut dibutuhkan teknik dan peralatan yang sangat baik untuk deteksi parasetamol. Sejauh ini, berbagai teknik telah digunakan untuk mendeteksi parasetamol diantaranya yaitu kromatografi cair kinerja tinggi (HPLC) [3], massa spektrometri [4] dan spektrofotometri [5].

Salah satu metode voltametri adalah siklik voltametri. Kelebihan dari siklik voltametri adalah memberikan informasi yang cukup tentang

termodinamika proses redoks, pada kinetika reaksi transfer elektron heterogen, dan reaksi kimia seperti proses adsorpsi secara cepat. Khususnya, dapat mengetahui letak dari potensial redoks secara cepat dari spesies elektroaktif. Hal ini sesuai dengan faktor-faktor yang perlu dipertimbangkan untuk menganalisis unsur adalah biaya yang digunakan, kepraktisan alat, batas deteksi, waktu yang diperlukan, selektivitas, dan sampel yang akan dianalisis [6]. Instrumen voltametri dalam penggunaan menggunakan beberapa elektroda diantaranya adalah elektroda kerja, elektroda pembanding, dan elektroda pembantu. Penelitian ini elektroda yang dimodifikasi adalah elektroda kerja hal ini karena elektroda kerja berperan penting dalam proses oksidasi-reduksi secara langsung dengan sampel. Salah satu elektroda kerja yang sering digunakan adalah elektroda pasta karbon. Karbon merupakan salah satu material yang dapat digunakan sebagai elektroda kerja dalam bidang elektroanalisis. Hal ini dikarenakan elektroda karbon mempunyai kisaran potensial yang cukup lebar, konduktivitas listriknya baik, inert secara kimia, mudah diperoleh, harganya relatif murah, dan dapat digunakan sebagai aplikasi sensor [7]. Pada pembuatannya elektroda pasta karbon menggunakan paraffin sebagai perekat, dimana paraffin akan membentuk interaksi fisika dengan karbon dan paraffin memiliki sifat isolator sehingga akan dapat menghambat proses transfer elektron.

Berdasarkan sifat dari paraffin yang isolator maka dibutuhkan suatu material yang memiliki konduktivitas yang lebih baik dan luas permukaan yang lebih besar dari pada karbon. Suatu material yang memiliki konduktivitas lebih baik dari pada karbon dengan paraffin yaitu material *Graphene oxide* dengan paraffin. *Graphene oxide* merupakan salah satu turunan Alotrop karbon yang berbentuk lembaran. *Graphene oxide* memiliki nilai konduktivitas 5000 W/mK [8] dengan luas permukaan 2630 m²/g [9] sedangkan karbon memiliki konduktivitas 25 – 470 W/mK [10] dengan luas permukaan 1000-2000 m²/g [11]. Pada penelitian Huang tahun 2015 menunjukkan perbedaan nilai konduktivitas antara *graphene*/paraffin dengan *Graphene oxide*/paraffin masing-masing dengan nilai 0.488 (W/mK) dan 0.506 (W/mK). Hal ini menunjukkan bahwa material *Graphene oxide* merupakan material yang baik untuk pembuatan elektroda kerja pada voltametri.

Pada penelitian ini elektroda *Graphene oxide* menunjukkan puncak reduksi parasetamol yang baik. Sensor yang diusulkan menunjukkan sensitivitas tinggi, selektivitas dengan pengulangan

yang dapat stabil dan reproduktifitas. Elektroda memiliki LoD yang sangat baik untuk deteksi parasetamol dan deteksi yang baik serta praktis dalam pengujian sampel nyata yang tersedia secara komersial.

METODE PENELITIAN

1. Bahan

Grafit, paraffin, larutan H₂SO₄ 98% v/v p.a Merck, larutan H₃PO₄ 85% v/v p.a Merck, padatan KMnO₄, larutan H₂O₂ 30% v/v Merck, larutan HCl 37% v/v p.a Merck, HCl 1 M, serbuk Zn, akuademin, parasetamol dari Anqiu lu'an pharmaceutical China kadar 98-101,0%, etanol 96% p.a Merck, KCl 5000 ppm, serbuk NaH₂PO₄·2H₂O p.a, serbuk Na₂HPO₄ p.a.

2. Instrumen

Alat gelas-gelas kaca, satu unit alat voltametri tipe 797 VA *Computrace*, neraca analitik, kabel tembaga diameter 2,5 mm, ampas, VWR IKA VMS-C7 S1 *Stirrer Hotplate Stirring Stir Hot Plate*, instrumen XRD, instrumen FTIR Shimadzu, instrument HPLC Hewlett packard 1050, instrument PSA Cilas 1090 Dry, *Fisherbrand accumet AE150 pH Benchtop Meter*, termometer raksa 100°C, Haerus oven, sentrifuge Hettich EBA-20, ultrasonik Elmasonic S.

3. Prosedur Penelitian

3.1. Sintesis *Graphene oxide*

Sintesis *Graphene oxide* menggunakan metode *Improved Hummer* [12,13] dan karakterisasinya (FTIR, PSA, XRD dan SEM). Pada proses mereduksi Grafit oksida menjadi *Graphene oxide* dicampurkan dengan akuademineral (50mg/50 mL) selanjutnya ditambah 0,6 gram serbuk Zn dan HCl 37% sebanyak 20 mL. Setelah disetirer dengan *magnetic stirrer* selama 1 jam larutan dinetralkan dengan NaOH. Endapan yang telah dinetralkan dicuci dengan akuademineral untuk menghilangkan garamnya dan kemudian dioven dengan suhu 60°C selama 24 jam.

3.2. Pembuatan Elektroda Kerja *Graphene oxide*

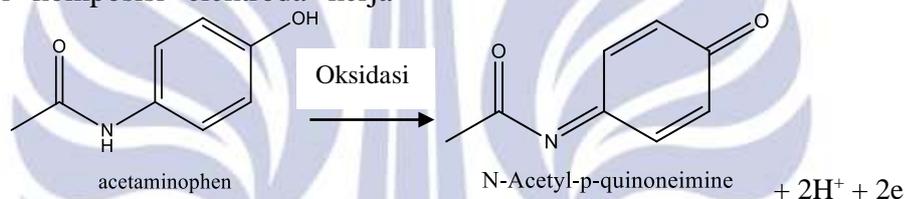
Menyiapkan kabel tembaga dengan panjang 15 cm kemudian pada ujung bawah di kupas dengan panjang 0,5 cm

sedangkan pada ujung yang berlainan dikupas dengan panjang 1,5 cm. kabel tembaga tersebut permukaannya digosok sampai halus, rata dan mengkilap. Minyak paraffin dan *Graphene oxide* dengan empat variasi perbandingan persentase berat yaitu 5 : 5; 4 : 6; 3 : 7; 2,5 : 7,5 dan 2:8 masing-masing dimasukkan ke dalam gelas kimia 50 mL. Campuran tersebut diaduk hingga homogen kemudian dimasukkan ke dalam badan elektroda secara manual dengan spatula sambil ditekan. Selanjutnya digunakan untuk analisis parasetamol secara siklik voltametri.

HASIL DAN PEMBAHASAN

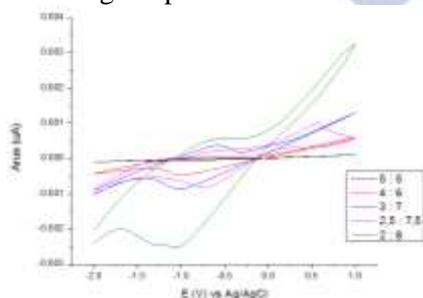
1. Komposisi Elektroda *Graphene oxide*

Komposisi elektroda dibuat dengan beberapa variasi antara *Graphene oxide* dengan minyak parafin pada beberapa perbandingan untuk mengetahui komposisi elektroda kerja



Gambar 2. Reaksi oksidasi parasetamol pada permukaan elektroda *Graphene oxide*

Pada hasil penelitian ini, nilai I_{p_c} dan I_{p_a} dari masing-masing perbandingan komposisi elektroda memiliki peningkatan pada setiap perbandingan. Peningkatan ini sesuai dengan sifat dari bahan yang digunakan untuk pembuatan elektroda, dimana *Graphene oxide* bersifat konduktor sedangkan parafin bersifat isolator.



Gambar 1. Voltamogram larutan parasetamol 50 ppm dengan pH 6 pada waktu deposisi 10 detik dan laju pindai 0,1 V/detik dengan berbagai komposisi elektroda *graphene oxide* parafin.

yang memberikan hasil terbaik untuk analisis parasetamol. Metode pada voltametri yang digunakan untuk menentukan komposisi optimum dari elektroda kerja menggunakan siklik voltametri. Komposisi optimum dari elektroda kerja diperoleh dengan cara membandingkan voltamogram yang dihasilkan dari beberapa komposisi, dipilih elektroda yang memiliki arus puncak reaksi oksidasi dan reduksi yang tinggi dan sempit [14].

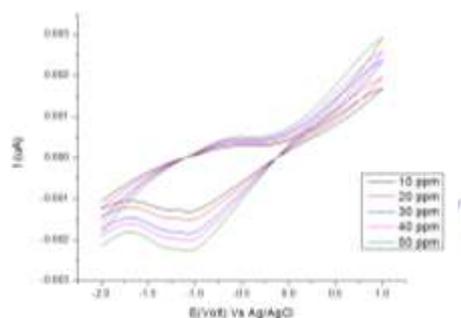
Pengukuran parasetamol pada pH 6 dengan konsentrasi 50 ppm dilakukan pada rentang beda potensial -2 – 1 Volt dengan laju pindai 100 mV/s. Pada voltamogram gambar 1 menunjukkan bahwa elektroda *Graphene oxide* mampu mengoksidasi parasetamol menjadi N-asetil-para-quinoneimine dan mereduksi N-asetil-para-quinoneimine menjadi parasetamol yang ditandai dengan adanya puncak pada anoda dan katoda. Reaksi oksidasi parasetamol ditunjukkan pada gambar 2.

Pada penelitian ini, komposisi elektroda optimum diperoleh pada komposisi 80% *Graphene oxide* dan 20 % parafin. Hal ini karena pada elektroda *Graphene oxide* dengan perbandingan 8:2 memiliki I_{p_c} paling besar dari pada elektroda yang lain yang tunjukkan pada gambar 1. Elektroda kerja *Graphene oxide* dengan parafin memiliki puncak arus reaksi reduksi parasetamol pada beda potensial -1,0657. Voltamogram dari elektroda kerja *Graphene oxide* dengan minyak parafin berbagai komposisi di tunjukkan pada gambar 1 yang diolah pada *originpro* 8.5.

2. Pengujian Larutan Standar Parasetamol

Larutan standar yang digunakan untuk kalibrasi yaitu 10, 20, 30, 40, dan 50 ppm. Pengukuran untuk kalibrasi standar dengan waktu deposisi 5 detik, laju pindai 200 mV/detik pada potensial -2 Volt sampai 1 Volt secara siklik voltametri. Pada sel voltametri diisi dengan campuran larutan 10 mL masing-masing

konsentrasi 10, 20, 30, 40, dan 50 ppm, 10 mL larutan KCl konsentrasi 50-100 kali, dan 5 mL larutan *buffer* fosfat pH 6. Hasil pengukuran voltametri diolah menggunakan *Originpro* 8.5 yang ditunjukkan pada gambar 3.



Gambar 3. Voltamogram parasetamol dengan konsentrasi 10-50 ppm dalam larutan *buffer* fosfat pH 6 dengan waktu deposisi 5 detik dan laju pindai 200 mV/detik.

Grafik hubungan antara konsentrasi larutan standar parasetamol dengan arus puncak katoda pada gambar 3 menghasilkan persamaan (1) dengan regresi $R^2 = 0,9908$

$$y = -2,43005 \times 10^{-5}x - 0,00107 \dots\dots\dots (1)$$

Persamaan linier 1 selanjutnya digunakan untuk menentukan konsentrasi parasetamol dalam obat penurun panas produksi industri.

3. Recovery dan Limit Deteksi

Penentuan persen perolehan kembali dilakukan untuk menguji keakuratan

identifikasi parasetamol dengan elektroda *Graphene oxide*. Penentuan persen perolehan kembali dilakukan dengan mengukur kembali larutan standar parasetamol, kemudian arus yang terukur dimasukkan dalam persamaan regresi linier (1). Konsentrasi yang didapat dibandingkan dengan konsentrasi parasetamol sebenarnya. Persen perolehan kembali dihitung dengan menggunakan persamaan (2).

$$Recovery (\%) = \frac{\text{konsentrasi yang didapat}}{\text{konsentrasi sesungguhnya}} \times 100\% \dots\dots\dots (2)$$

Hasil persen perolehan kembali rata-rata untuk pengukuran parasetamol dengan elektroda *Graphene oxide* dengan perbandingan 8:2 adalah 99,6157%. Hasil *recovery* yang baik menunjukkan elektroda *Graphene oxide* yang dibuat sensitif terhadap sampel parasetamol.

Limit deteksi adalah suatu batas nilai yang digunakan untuk menentukan apakah senyawa target yang dianalisis ada di dalam sampel yang diukur atau memang tidak terdeteksi. Oleh karena itu, limit deteksi adalah batas terendah konsentrasi parasetamol yang mampu dideteksi oleh elektroda *Graphene oxide* yang dibuat. Limit deteksi menunjukkan tingkat sensitivitas dari elektroda *graphene oxide*, makin rendah limit deteksinya maka makin baik sensitivitasnya terhadap sampel. Pada hasil perhitungan diperoleh limit deteksi yang cukup rendah yaitu 0,494 ppm. Artinya, elektroda *graphene oxide* yang telah dibuat memiliki daya sensitivitas terhadap parasetamol hingga konsentrasi 0.494 ppm (atau 0.00327 mM (3.27 µM)). Data limit deteksi dari beberapa penelitian untuk analisis parasetamol menggunakan *Graphene oxide* ditunjukkan pada tabel 1

Tabel 1. Berbagai macam elektroda kerja *Graphene oxide* untuk analisis parasetamol dari beberapa penelitian

Elektroda kerja	LOD ^a (µmol L ⁻¹)	LR ^b (µmol L ⁻¹)	Reference
GO ^c	3.27	151070.34–755351.68	Penelitian ini
MWCNT ^d /GO	0.05	0.5 – 400	[15]
<i>Graphene</i>	0.032	0.1 - 20	[16]

Keterangan:

a : *Limit of detection*

b: *Linier range*

c : *Graphene oxide*

d: *Multiwalled carbon nanotubes*

KESIMPULAN

Pada Penelitian ini dapat disimpulkan bahwa elektroda kerja *Graphene oxide* memiliki sensitivitas dan selektivitas baik dengan LoD 0.494 ppm (atau 0.00327 mM (3.27 dan *Recovery* 99,6157%.

DAFTAR PUSTAKA

- Chen, Xu. Zhu, June. Xi, Qian. and Yang, Wensheng. 2012. A high performance electrochemical sensor for acetaminophen based on sigle-walled carbon nanotube-graphene nanosheet hybrid films. *Sensors and Actuators B: Chemical* . Vol 161 No. 1.
- May, Princess Rosdiana. 2012. Relationship Knowledge And Parents Attitude Parents Behavior In Provision of Heat-Lowering Drugs (Antipyretics) In Infant Age (0-1 Year). *Thesis* . Malang: University of Muhammadiyah Malang.
- Wilson, John M. Slattery, John T. Forte, Anthony J. Nelson, Sidney D. 1982. Analysis of acetaminophen metabolites in urine by high-performance liquid chromatography with UV and amperometric detection. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications* . Vol. 227. No. 2.
- Curtius, H.Ch. Wolfensberger, M. Steinmann, B. Redweik, U. and Siegfried, J. 1974. Mass fragmentography of dopamine and 6-hydroxydopamine: Application to the determination of dopamine in human brain biopsies from the caudate nucleus. *Journal of Cromatography A*. Vol.99
- Maminski, Mariusz. Olejniczak, Malgorzata. Chudy, Michal. Dybko, Artur. And Brzozka, Zbigniew. 2005. Spectrophotometric determination of dopamine in microliter scale using microfluidic system based on polymeric technology. *Analytica Chimica Acta* . Vol. 540 No. 1
- Rofiansyah, Ardi. Setiarso, Pirim. 2016. "Penggunaan Zeolit sebagai Modifier Elektroda Pasta Karbon untuk Analisis Cd(II) secara Cyclic Stripping Voltammetry". *Skripsi*. Surabaya: Universitas Negeri Surabaya.
- Tri A., Mary. 2006 . *Modification of glassy carbon and graphite by iridium oxide electrodeposition technique for application as mercury sensor electrode* . Masterpiece of Chemistry. Department of Chemistry. FMIPA-UI.
- AA Balandin, S. Ghosh, WZ Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, CN Lau. 2008. Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano . Lett.* 8 902-907
- MD Stoller, SJ Park, YW Zhu, JH An, Ruoff RS. Graphene-Based Ultracapacitors. *Nano . Lett.* 8 (2008) page 3498-3502
- AZoNetwork. 2002. *Graphite (C) - Classification, Properties and Applications of Graphite* . (Online) <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1630>. Retrieved on December 11, 2017
- Q.Jiang, MZ Qu, GM Zhou, Zhang BL, ZL Yu. 2002. A Study of Activated Carbon Nanotubes as Electrochemical Supercapacitors Electrode Materials, *Materials* . Letters 57 pp. 988-991.
- Marcano, Daniela C., et al. 2010. Improved Synthesis of Graphene Oxide. *American Chemical Society* . 4 (8). 4806-4814
- Sutayasa, Ladhita Triprayoga and Sanjaya, I Gusti Made. 2016. Characterization of Graphene of Sugarcane Charcoal Based on XRD and TEM. *UNESA Journal of Chemistry* . pp 23-27
- Khoiriyah, Nuril dan Setiarso, Pirim. 2016. Modifikasi Elektroda Pasta Karbon dengan Antrakuinon untuk identifikasi Nikotin pada Rokok Komersial. *Skripsi*. Surabaya: Universitas Negeri Surabaya
- Cheemalapati, Srikanth. Palanisamy, Selvakumar. Mani, Veerappan dan Chen, Shen-Ming. 2013. Simultaneous electrochemical determination of dopamine and paracetamol on multiwalled carbon nanotubes/graphene

oxide nanocomposite-modified glassy
carbon electrode. *Talanta*. 297-304

16. X. Kang, J. Wang, H. Wu, J. Liu, I.A. Aksay,
Y. Lin, (2010). *Talanta*. 81. 754–759.

