

PEMBUATAN ELEKTRODA KERJA GRAPHENE OXIDE TERMODIFIKASI NANO BENTONIT UNTUK ANALISIS ASAM NIKOTINAT SECARA VOLTAMETRI SIKLIK

MAKING OF GRAPHENE OXIDE NANO BENTONITE MODIFIED WORKING ELECTRODE FOR ANALYSIS NICOTINIC ACID USING CYCLIC VOLTAMMETRY

*Nerry Puspita Sari and Pirim Setiarso**

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences

Universitas Negeri Surabaya

Jl. Ketintang, Surabaya (60231), Telp. 031-8298761

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

Abstrak. Pada penelitian ini telah dilakukan penelitian pengukuran asam nikotinat menggunakan elektroda kerja Graphene oxide termodifikasi nano bentonit dengan metode voltametri siklik. Elektroda kerja Graphene oxide termodifikasi nano bentonit dibuat dengan cara mencampurkan Graphene oxide, parafin, dan nano bentonit dengan perbandingan 3:5:2, 3:4:3, 3:3:4, 3:2:5. Parameter optimasi yang diuji yaitu kondisi optimum (pH, waktu deposisi, dan laju pindai), komposisi modifier nano bentonit yang ditambahkan. Elektroda kerja Graphene oxide termodifikasi nano bentonit pada kondisi pengukuran optimum digunakan untuk menentukan analisis asam nikotinat secara voltametri siklik. Hasil penelitian menunjukkan komposisi terbaik diperoleh 3:3:4 dengan nilai puncak katodik -0.00375A. pH optimum diperoleh 5 dengan nilai puncak katodik -0.00337A. Waktu deposisi optimum diperoleh selama 5 detik dengan nilai puncak katodik -0.00144A dan laju pindai optimum diperoleh 100 mV/detik dengan nilai puncak katodik -0.00272A. Perbandingan persen perolehan kembali asam nikotinat secara voltametri siklik dengan elektroda kerja Graphene oxide termodifikasi nano bentonit lebih besar yaitu 96.164% dibandingkan dengan metode HPLC adalah 88.332%.

Kata kunci : *graphene oxide, nano bentonit, asam nikotinat, voltametri siklik*

Abstract. In this research modified Graphene oxide electrode with nano bentonite has been prepared, for determination of nicotinic acid using cyclic voltammetry. Graphene oxide electrode modified by nano bentonite was made by with mixing Graphene oxide, paraffin, and nano bentonite with 3:5:2, 3:4:3, 3:3:4, 3:2:5. The observed parameters includes pH, deposition time, scan rate at modified Graphene oxide electrode with nano bentonite, and composition of modifier in modified Graphene oxide Graphene oxide electrode with nano bentonite. The results showed the best composition obtained 3:3:4 with an peak of cathodic value of -0.00375A. The optimum pH obtained 5 with an peak of cathodic value of -0.00337A. The optimal deposition time obtained for 5 seconds with an peak of cathodic value of -0.00144A and optimal scanning rate obtained 100 mV/second with an peak of cathodic value -0.00272A. Comparison of the results of nicotinic acid recovery using Graphene oxide nano bentonite modified electrode using the cyclic voltammetry method is greater that is 96.164% compared to the method HPLC is 88.332%.

Key words: *graphene oxide, nano bentonite, nicotinic acid, cyclic voltammetry*

PENDAHULUAN

Vitamin merupakan salah satu zat senyawa kompleks yang dibutuhkan oleh tubuh guna membantu mengatur atau memproses

aktivitas dalam tubuh. Oleh karena itu, kekurangan vitamin dapat menyebabkan peningkatan kemungkinan penyakit dalam tubuh dan memungkinkan kinerja tubuh yang tidak maksimal [1]. Semua jenis vitamin memiliki peranan penting

dalam kinerja tubuh, salah satunya niasin. Niasin atau dikenal juga dengan vitamin B3, merupakan salah satu vitamin B-kompleks yang larut dalam air. Niasin juga digunakan sebagai deskripsi umum asam nikotinat ($C_6H_5NO_2$) dan nikotinamida ($C_6H_6N_2O$) dengan piridin (C_5H_5N) sebagai struktur dasar [2].

Tubuh yang kekurangan vitamin B3 dapat menyebabkan sindroma defisiensi pelagra, dengan gejala yang ditimbulkan penurunan berat badan, berbagai kelainan pencernaan, dermatitis, depresi, dan demensia [3]. Vitamin B3 dapat diperoleh dengan mengonsumsi makanan dan diproduksi menggunakan asam amino triptofan serta juga hadir dalam bentuk suplemen. Suplemen yang mengandung vitamin B3 dapat dikonsumsi sesuai dengan dosis yang dianjurkan. Apabila vitamin B3 di kondisi berlebih dapat menyebabkan dampak, seperti rasa panas dan kemerahan pada kulit serta gatal-gatal [4].

Berdasarkan hal tersebut maka diperlukan analisis teknik dan peralatan yang akurat untuk analisis asam nikotinat dalam bentuk suplemen sehingga mampu memberikan dosis yang tepat dalam penggunaannya. Sejauh ini, teknik yang digunakan untuk analisis asam nikotinat, yaitu *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC), *Liquid chromatography tandem mass* (LC-MS/MS), dan kromatografi ion. Metode-metode tersebut memiliki kekurangan, yaitu instrumen yang mahal dan rumit, waktu analisis yang lama dan sensitivitas serta selektivitas yang rendah [5]. Oleh karena itu, diperlukan metode alternatif untuk analisis asam nikotinat, antara lain dengan menggunakan metode voltametri [6]. Kelebihan dari metode voltametri mencakup kecepatan analisis dan instrumentasi sederhana [7] serta memiliki sensitivitas tinggi atau limit deteksi rendah hingga konsentrasi 10^{-10} [8].

Metode voltametri dalam pengukurannya menggunakan tiga elektroda, yaitu elektroda kerja, elektroda pembantu, dan elektroda pembanding. Elektroda kerja dapat dibuat sesuai dengan kebutuhan analisis guna meningkatkan kinerja elektroda. Hal ini dikarenakan elektroda kerja memiliki peran penting pada proses redoks dalam merespon sampel [9].

Salah satu elektroda kerja yang sering digunakan, yaitu elektroda berbasis karbon. Elektroda ini memiliki beberapa kelebihan diantaranya *range* potensial yang luas, arus dasar rendah, *inert*, murah dan homogen dapat digunakan untuk mendeteksi zat kimia [10].

Walau memiliki stabilitas yang baik, namun nilai kapasitansi karbon terbatas kurang lebih ~ 60 F/g, dibanding elektroda *Graphene oxide* (GO) dengan nilai kapasitansi kurang lebih ~ 244 F/g. GO merupakan salah satu alotrop karbon yang membentuk susunan *monolayer* dengan konduktivitas termal 5000 Wats per meter-Kelvin dengan *surface area* 2630 m²/g [11] sedang konduktivitas termal karbon lebih kecil, yaitu 25-470 Watts per meter-Kelvin dengan *surface area* 1000-2000 m²/g [12].

Grafrit digunakan sebagai bahan dasar sintesis GO, dikarenakan grafrit memiliki konduktivitas elektrik 3.4×10^3 Sm⁻¹ dibanding dengan konduktivitas elektrik, yaitu 1.11 Sm⁻¹ [13].

Penelitian sebelumnya, GO memiliki kekurangan yaitu kerapatan tepi dengan transfer elektroda yang masih lamban sehingga perlu dilakukan modifikasi untuk meningkatkan sensitivitas dan juga efektivitasnya. Maka dari itu, pada penelitian ini GO dimodifikasi dengan material bentonit. Bentonit yang digunakan dikondisikan berukuran nano sehingga diharapkan efektivitas elektroda kerja GO dengan modifikasi nano bentonit lebih maksimal.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian, meliputi grafrit pensil, parafin, asam sulfat 98% p.a, asam fosfat 85% p.a, padatan kalium permanganat, hidrogen peroksida 30%, asam klorida 37% p.a, asam klorida 1M, serbuk logam zink, akuademineral, asam nikotinat, *ethanol* 96% p.a, larutan kalium klorida 5000 ppm, serbuk $Na_3C_6H_5O_7 \cdot 2H_2O$ p.a, serbuk $C_6H_8O_7$ p.a, dan bentonit.

Alat

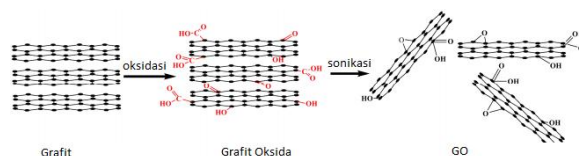
Alat yang digunakan pada penelitian ini, meliputi gelas kimia 1000 ml, gelas kimia 500 ml, gelas kimia 250 ml, gelas ukur 100 ml, gelas ukur 10 ml, gelas arloji, lab spatulas, tabung *sentrifuge*, instrumen voltametri tipe 797 VA *Computrace*, Elektroda perak/perak kloridal (KCl jenuh), kabel tembaga tunggal diameter 2.5 mm, kertas amplas, instrumen HPLC *Hewlett-Packard 1050 series*, timbangan analitik OHAUS PA224, Hettich® EBA 20 *centrifuge*, DLAB MS7-H550-S LED *Digital Magnetic Hotplate* Stirrer, Multi Position Hotplate & Stirrer LMS 3003, Elmasonic S Ultrasonic, pH meter, Oven Laboratorium Labtech

Daihan LD LDO Series, lemari asam, mortar dan alu.

Prosedur Penelitian

Sintesis *Graphene oxide* (GO)

Karena *Graphene* mahal dan relatif sulit untuk diproduksi. Upaya yang dilakukan untuk menemukan cara yang efektif namun murah untuk membuat dan menggunakan turunan *Graphene*. *Graphene oxide* adalah salah satu material berlapis atom tunggal (*monolayer*). *Graphene oxide* lebih murah dan lebih mudah dibuat daripada *Graphene* sehingga dapat memasuki produksi massal dan digunakan lebih cepat. GO merupakan senyawa campuran karbon, hidrogen dan oksigen yang tidak dapat diperoleh secara langsung melainkan melalui proses oksidasi kuat grafit. Pada penelitian ini sintesis GO dari grafit pensil menggunakan metode *Improved Hummer* [14] Mulanya *graphite oxide* dibuat dengan mengoksidasi 1 gram grafit pensil 300 mesh dengan 90 ml H₂SO₄ 98% p.a dan 10 ml H₃PO₄ 85% dan *distirrer* menggunakan DLAB MS7-H550-S LED *Digital Magnetic Hotplate Stirrer* pada suhu ruangan selama 6 jam. Campuran yang telah *distirrer* selama 6 jam pada suhu ruang selanjutnya ditambah 6 gram padatan kalium permanganat lalu *distirrer* kembali selama 18 jam dengan suhu 50°C. Padatan kalium permanganat berfungsi sebagai pengatur tingkat oksidasi [15]. Suhu dijaga konstan pada 50°C karena Mn₂O₇ dapat menimbulkan ledakan apabila dipanaskan lebih besar dari 55°C. Campuran yang telah *distirring* selama 18 jam, selanjutnya ditambahkan 1 ml H₂O₂ 30% untuk menghentikan proses oksidasi dan untuk menghilangkan sisa KMnO₄, sehingga larutan berubah warna dari cokelat tua menjadi kuning cerah disertai gelembung. Hal ini menandakan derajat oksidasi yang terjadi cukup tinggi. Kemudian *distirring* kembali sampai dengan homogen dan ditambah 400 ml akuademineral lalu campuran diendapkan dan didekantasi. Endapan yang diperoleh dicuci menggunakan 10 ml akuademineral; 10 ml HCl 1M dan 10 ml etanol 96% yang disentrifugasi selama 15 menit dengan kecepatan 4000 Rpm. Lalu endapan yang telah dicuci di oven pada suhu 70°C selama 24 jam guna menghilangkan sisa-sisa etanol dan kemungkinan sisa-sisa air yang masih terdapat pada *Graphite oxide*.



Gambar 1. Sintesis GO
(sumber: (Li et al. 2014)) [16]

Grafit oksida yang terbentuk dari oksidasi grafit diambil sebanyak 0.1 gram dan dihomogenizing dengan 100 ml akuademineral dengan Elmasonic S Ultrasonic selama 120 menit. Proses sonikasi berfungsi untuk *exfoliation Graphite oxide* menjadi *Graphene oxide*. Kemudian proses reduksi dengan cara menambahkan sebanyak 20 ml HCl 30% p.a sebagai suasana asam karena proses reduksi berlangsung pada suasana asam dengan menggunakan 1.6 gram Zink sebagai pereduksi. Setelah proses reduksi selesai larutan *distirring* selama 30 menit agar larutan menjadi homogen dan setelah itu ditambahkan kembali 20 ml HCl 30% p.a untuk menghilangkan sisa-sisa Zink yang tidak bereaksi pada larutan. Lalu, dicuci dengan akudemineral sampai pH netral dan dioven pada suhu 100°C selama 24 jam [17].

Sintesis Nano bentonit

GO dapat dengan mudah dicampur dengan berbagai polimer dan bahan lainnya, dan meningkatkan sifat material komposit seperti konduktivitas, elastisitas dan banyak lagi. Bahan yang sering digunakan adalah karbon aktif, silika gel dan zeolit. Sampai saat ini penggunaan bentonit belum optimal manfaatnya khususnya di bidang teknologi dalam merekayasa suatu material (komposit). Bentonit adalah sejenis batuan yang didalamnya banyak mengandung mineral *montmorillonite* yang sifatnya khas yaitu dapat mengembang dalam air, interkalasi dan bersifat penukar ion menjadikan bahan ini menarik digunakan menjadi katanodikalis *organo clay nano clay* dan nanokomposit polimer [18]. Bentonit memiliki *cation exchange capacity* (CEC) 60 meq/100 g. Bentonit biasanya tidak langsung dipergunakan, tetapi lebih dahulu diaktivasi. Pada proses ini, aktivasi bentonit secara kimia dengan H₂SO₄ dibanding dengan penambahan HCl atau HNO₃. Hal ini dikarenakan H₂SO₄ memiliki 2 bilangan ekuivalen H⁺ lebih tinggi dibanding dengan HCl dan HNO₃. Masukkan 100 gram bentonit dalam gelas kimia 400 ml dan didispersikan dalam 250 ml H₂SO₄ 2M lalu *distirring* dengan Multi Position Hotplate & Stirrer LMS 3003 selama 6 jam lalu didiamkan

selama 24 jam. Selanjutnya, dicuci dengan akuademineral panas dan disaring. Setelah disaring bentonit dioven pada suhu 100°C selama 3 jam dan digerus serta diayak dengan ayakan 300 mesh.

Pembuatan Elektroda Kerja *Graphene oxide* Termodifikasi Nano bentonit

Pembuatan elektroda kerja *Graphene oxide* Termodifikasi Nano bentonit dilakukan dengan kabel tembaga tunggal diameter 2.5 mm dengan panjang kabel 15 cm. Ujung kabel tembaga dikupas sepanjang 1.5 cm sedang pada ujung lainnya dikupas sepanjang 0.5 cm. Permukaan kedua ujung kabel tembaga yang telah dikupas dan menyisakan tembaga lalu diampelas sampai dengan halus, rata, dan mengkilap. Ujung kabel tembaga yang dikupas dengan panjang 0.5 cm dipasangkan pipa isolator (sedotan plastik) sebagai wadah pasta *Graphene oxide*- Nano bentonit.

Elektroda kerja *Graphene oxide* termodifikasi nano bentonit dibuat dengan memadukan *Graphene oxide*, parafin, dan nano bentonit dengan variasi komposisi *Graphene oxide*: parafin: nano bentonit, yaitu 3:5:2; 3:4:3; 3:3:4; 3:2:5. Campuran *Graphene oxide*, parafin, dan nano bentonit diaduk hingga menjadi pasta lalu dimasukkan ke dalam badan elektroda yang telah diberi pipa isolator (sedotan plastik) guna memudahkan kontak analit pada elektroda secara manual dengan spatula laboratorium besi sambil ditekan secara rata.

Penentuan Variasi Komposisi Elektroda *Graphene oxide* Termodifikasi Nano bentonit Terbaik

Elektroda kerja *Graphene oxide* termodifikasi nano bentonit dibuat dengan 4 variasi perbandingan, yaitu 3:5:2; 3:4:3; 3:3:4; 3:2:5. Pengukuran dilakukan dengan instrumen voltametri dengan 10 ml larutan asam nikotinat 50 ppm, 10 ml KCl 5000 ppm dan 5 ml larutan bufer sitrat pH 5 pada potensial arus -2 Volt hingga 1 Volt dengan waktu deposisi 10 detik dan laju pindai 100 mV/detik. Puncak arus pada voltamogram diolah dengan aplikasi *Origin 8.5* sehingga menghasilkan komposisi elektroda terbaik yang digunakan untuk analisis voltametri selanjutnya.

Penentuan pH Optimum

Penentuan pH optimum dilakukan dengan pengukuran menggunakan instrumen voltametri

dengan 10 ml larutan asam nikotinat 50 ppm, 10 ml KCl 5000 ppm dan 5 ml variasi larutan bufer sitrat pH 2, 3, 4 dan 5 pada potensial arus -2 Volt hingga 1 Volt dengan waktu deposisi 10 detik dan laju pindai 100 mV/detik. Puncak arus pada voltamogram dianalisis menggunakan aplikasi *Origin 8.5* sehingga menghasilkan pH optimum yang digunakan untuk analisis voltametri selanjutnya.

Penentuan Waktu Deposisi Optimum

Penentuan waktu deposisi optimum dilakukan dengan pengukuran menggunakan instrumen voltametri dengan 10 ml larutan asam nikotinat 50 ppm, 10 ml KCl 5000 ppm dan 5 ml larutan bufer sitrat pH optimum pada potensial arus -2 Volt hingga 1 Volt dengan variasi waktu deposisi 5, 10, 20, 40 detik dan laju pindai 100 mV/detik. Puncak arus pada voltamogram dianalisis menggunakan aplikasi *Origin 8.5* sehingga menghasilkan waktu deposisi optimum yang digunakan untuk analisis voltametri selanjutnya.

Penentuan Laju Pindai Optimum

Penentuan laju pindai optimum dilakukan dengan pengukuran menggunakan instrumen voltametri dengan 10 ml larutan asam nikotinat 50 ppm, 10 ml KCl 5000 ppm dan 5 ml larutan bufer sitrat pH optimum pada potensial arus -2 Volt hingga 1 Volt dengan waktu deposisi optimum dan variasi laju pindai 100, 200, 400, 500 mV/detik. Puncak arus pada voltamogram dianalisis menggunakan aplikasi *Origin 8.5* sehingga menghasilkan laju pindai optimum yang digunakan untuk analisis voltametri selanjutnya.

Penentuan Asam Nikotinat pada Kondisi Optimum

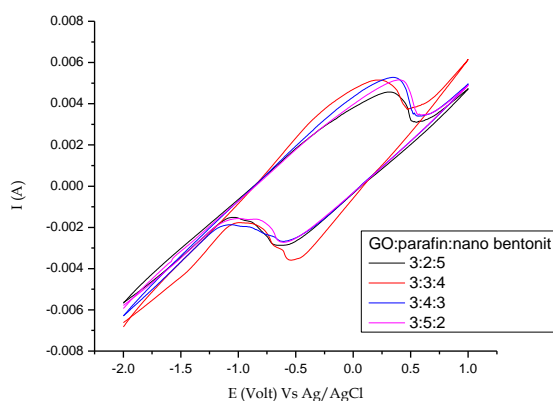
Komposisi elektroda kerja *Graphene oxide* termodifikasi nano bentonit terbaik dilakukan pengukuran dengan menggunakan instrumen voltametri dengan 10 ml larutan asam nikotinat 50 ppm, 10 ml larutan KCl 5000 ppm, dan 5 ml larutan bufer sitrat pH optimum pada potensial arus -2 Volt hingga 1 Volt dengan waktu deposisi optimum dan laju pindai optimum. Puncak arus pada voltamogram dianalisis menggunakan aplikasi *Origin 8.5* sehingga menghasilkan persen perolehan kembali untuk mengetahui ketepatan analisis.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penentuan Variasi Komposisi Elektroda *Graphene oxide* Termodifikasi Nano bentonit Terbaik

Elektroda kerja *Graphene oxide* termodifikasi nano bentonit dibuat dengan empat variasi perbandingan, yaitu 3:5:2; 3:4:3; 3:3:4; 3:2:5. Pengukuran dilakukan dengan instrumen voltametri dengan 10 ml larutan asam nikotinat 50 ppm, 10 ml KCl 5000 ppm dan 5 ml larutan bufer sitrat pH 5 pada potensial arus -2 Volt hingga 1 Volt dengan waktu deposisi 10 detik dan laju pindai 100 mV/detik. Voltamogram dari elektroda *Graphene oxide* termodifikasi nano bentonit berbagai komposisi ditunjukkan pada Gambar 2. yang diolah pada aplikasi *Origin 8.5*.

Pada penelitian ini, komposisi elektroda terbaik diperoleh pada komposisi 3:3:4. Hal ini dikarenakan hasil pengukuran elektroda kerja *Graphene oxide* termodifikasi nano bentonit dengan komposisi 3:3:4 menunjukkan adanya puncak oksidasi dan reduksi yang baik dibanding dengan beberapa komposisi yang lain yang disajikan pada Tabel 1. Elektroda kerja *Graphene oxide* termodifikasi nano bentonit dengan komposisi 3:3:4 selanjutnya akan digunakan dalam pengukuran voltametri selanjutnya.



Gambar 2. Voltamogram larutan asam nikotinat 50 ppm dengan bufer sitrat pH 5 pada waktu deposisi 5 detik dan laju pindai 100 mV/detik dengan variasi komposisi elektroda *Graphene oxide* nano bentonit.

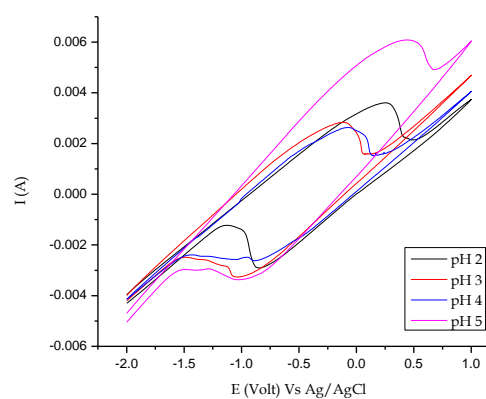
Voltamogram pada Gambar 2 maka akan menghasilkan nilai anodik dan katodik yang ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Variasi komposisi elektroda dengan nilai puncak arus katodik dan anodik

Komposisi Elektroda	Puncak Arus Maksimum (A)	
	I_{pc}	I_{pa}
3:2:5	-0.00289	0.00426
3:3:4	-0.00375	0.00574
3:4:3	-0.00265	0.00488
3:5:2	-0.00302	0.00535

Penentuan pH Optimum

Kondisi pH berpengaruh di dalam reaksi yang terjadi pada pengukuran analit secara voltametri [19]. Asam nikotinat yang teroksidasi pada permukaan elektroda yang melibatkan ion hidrogen akan mengubah pH larutan. Pengukuran pH optimum dilakukan dengan menggunakan instrumen voltametri dengan 10 ml larutan asam nikotinat 50 ppm, 10 ml KCl 5000 ppm dan 5 ml variasi larutan bufer sitrat pH 2, 3, 4 dan 5 dengan potensial arus -2 Volt hingga 1 Volt dengan waktu deposisi 10 detik dan laju pindai 100 mV/detik serta menggunakan elektroda *Graphene oxide* termodifikasi nano bentonit dengan perbandingan 3:3:4 yang merupakan elektroda dengan komposisi terbaik untuk analisis asam nikotinat. Hasil pengukuran voltametri siklik yang diperoleh diolah menggunakan aplikasi *Origin 8.5* sehingga dihasilkan voltamogram pada Gambar 3.



Gambar 3. Voltamogram larutan asam nikotinat 50 ppm dengan bufer sitrat berbagai pH (2, 3, 4, 5) pada waktu deposisi 5 detik dan laju pindai 100 mV/detik dengan menggunakan elektroda *Graphene oxide* termodifikasi nano bentonit pada perbandingan 3:3:4.

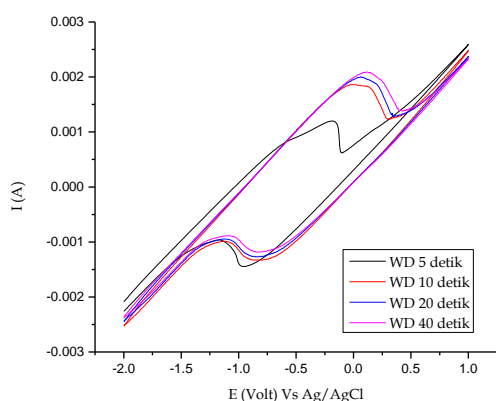
Tabel 2. Variasi pH larutan bufer sitrat dengan nilai puncak arus katodik dan anodik

pH	Puncak Arus Maksimum (A)	
	I_{pc}	I_{pa}
2	-0.00290	0.00360
3	-0.00326	0.00283
4	-0.00262	0.00263
5	-0.00337	0.00608

Pada Tabel 2. menunjukkan pengukuran pada pH 5 menghasilkan puncak arus anoda dan katoda tertinggi dengan nilai -0.00337A dan 0.00608A dibanding dengan hasil pengukuran pH lain, yaitu 2, 3, dan 4.

Penentuan Waktu Deposisi Optimum

Waktu deposisi memberikan pengaruh dalam pengukuran voltametri siklik analisis asam nikotinat dengan elektroda kerja *Graphene oxide* termodifikasi nano bentonit. Fungsi waktu deposisi (pra-konsentrasi) untuk meningkatkan sensitivitas dan menurunkan LOD [20]. Penentuan waktu deposisi optimum dilakukan dengan pengukuran menggunakan instrumen voltametri dengan 10 ml larutan asam nikotinat 50 ppm, 10 ml KCl 5000 ppm dan 5 ml larutan bufer sitrat pH 5 pada potensial arus -2 Volt hingga 1 Volt dengan variasi waktu deposisi 5, 10, 20, 40 detik dan laju pindai 100 mV/detik serta menggunakan elektroda *Graphene oxide* termodifikasi nano bentonit dengan perbandingan 3:3:4 yang merupakan elektroda dengan komposisi terbaik untuk analisis asam nikotinat. Hasil pengukuran voltametri siklik yang diperoleh diolah menggunakan aplikasi *Origin 8.5* sehingga dihasilkan voltamogram pada Gambar 4.



Gambar 4. Voltamogram larutan asam nikotinat 50 ppm dengan bufer sitrat pH 5 pada variasi waktu deposisi (5, 10, 20, 40) dan laju pindai 100 mV/detik dengan

menggunakan elektroda *Graphene oxide* termodifikasi nano bentonit pada perbandingan 3:3:4.

Pada hasil voltamogram gambar 4 menghasilkan arus anodik dan katodik yang ditunjukkan pada tabel 3.

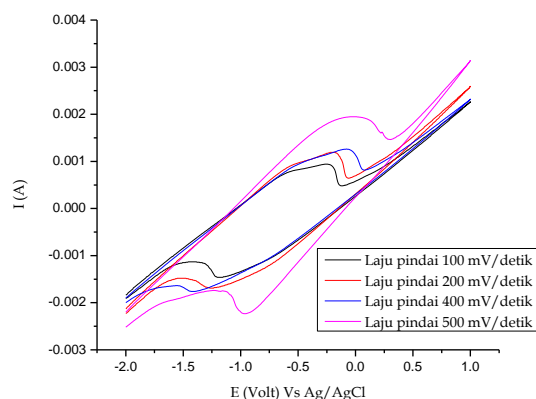
Tabel 3. Variasi waktu deposisi dengan nilai arus puncak katodik dan anodik

Waktu Deposisi (s)	Puncak Arus Maksimum (A)	
	I_{pc}	I_{pa}
5	-0.00144	0.00119
10	-0.00133	0.00185
20	-0.00126	0.00199
40	-0.00118	0.00208

Pada Gambar 4 dan Tabel 3 menunjukkan bahwa waktu deposisi dari asam nikotinat, yaitu 5 detik, karena memiliki nilai puncak arus katodik tertinggi dan nilai puncak arus anodik terendah dibanding dengan waktu deposisi lainnya. Pada elektroda *Graphene oxide* termodifikasi nano bentonit dengan perbandingan 3:3:4 mempunyai waktu deposisi 5 detik untuk analisis asam nikotinat yang dipakai dalam pengukuran voltametri selanjutnya.

Penentuan Laju Pindai Optimum

Laju pindai memberikan pengaruh dalam pengukurab voltametri. Tujuan penentuan laju pindai optimum untuk mengetahui laju pindai optimum sehingga arus puncak yang dihasilkan adalah arus puncak analit yang terdeposisi optimum pada permukaan elektroda. Pengukuran laju pindai menggunakan instrumen voltametri dengan 10 ml larutan asam nikotinat 50 ppm, 10 ml KCl 5000 ppm dan 5 ml larutan bufer sitrat pH 5 pada potensial arus -2 Volt hingga 1 Volt dengan waktu deposisi 5 detik dan variasi laju pindai 100, 200, 400, 500 mV/detik serta menggunakan elektroda *Graphene oxide* termodifikasi nano bentonit dengan perbandingan 3:3:4 yang merupakan elektroda dengan komposisi terbaik untuk analisis asam nikotinat. Hasil pengukuran voltametri siklik yang diperoleh diolah menggunakan aplikasi *Origin 8.5* sehingga dihasilkan voltamogram pada Gambar 5.



Gambar 5. Voltamogram larutan asam nikotinat 50 ppm dengan bufer sitrat pH 5 pada waktu deposisi 5 detik dan variasi laju pindai (100, 200, 300, 400, 500 mV/detik) dengan menggunakan elektroda *Graphene oxide* termodifikasi nano bentonit pada perbandingan 3:3:4.

Pada hasil voltamogram gambar 5 menghasilkan arus anodik dan katodik yang ditunjukkan pada tabel 4.

Tabel 4. Variasi laju pindai dengan nilai arus puncak katodik dan anodik

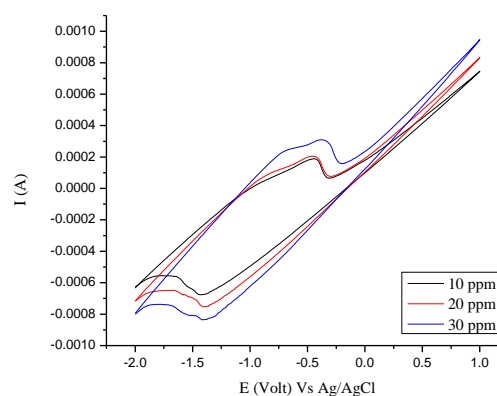
Laju Pindai (mV/s)	Puncak Arus Maksimum (A)	
	I_{pc}	I_{pa}
100	-0.00146	0.00094
200	-0.00169	0.00118
400	-0.00175	0.00125
500	-0.00223	0.00195

Voltamogram pada Gambar 5 dan tabel 4 menunjukkan semakin besar laju pindai maka nilai arus puncak reduksi semakin menurun dan nilai arus puncak katodik semakin meningkat. Menurut teori, semakin tinggi laju pindai maka kecepatan reaksi elektrolisis semakin cepat sehingga tinggi arus puncak semakin bertambah. Berdasarkan hasil tersebut pada pengukuran voltametry selanjutnya digunakan laju pindai 100mV/detik. Ini dikarenakan pada laju pindai 100 mV/detik didapatkan arus yang cukup tinggi dan puncak terlihat dengan jelas serta tidak terlalu lama dan akan meningkatkan efisiensi dalam pengukuran.

Penentuan Asam Nikotinat dengan Kondisi Optimum

Pengukuran dilakukan dengan menggunakan elektroda kerja *Graphene oxide* termodifikasi nano

bentonit komposisi 3:3:4 pada larutan bufer sitrat pH 5 dengan waktu deposisi 5 detik dan laju pindai 100 mV/detik pada instrumen voltametri dengan 10 ml larutan asam nikotinat (10, 20, 30 ppm), 10 ml larutan KCl 5000 ppm, dan 5 ml larutan bufer sitrat pH 5 pada potensial arus -2 Volt hingga 1 Volt secara voltametri siklik. Hasil pengukuran voltametri diolah menggunakan aplikasi *Origin 8.5* yang ditunjukkan pada Gambar 6.

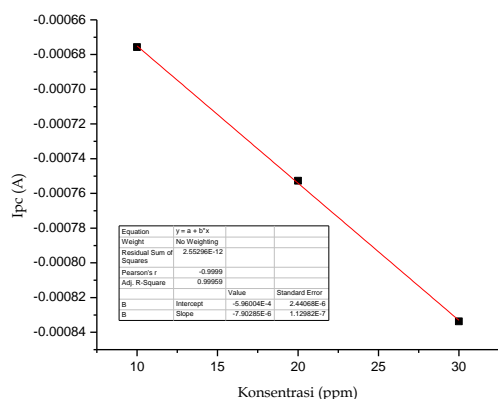


Gambar 5. Voltamogram asam nikotinat dengan konsentrasi 10-30 ppm dengan bufer sitrat pH 5 pada waktu deposisi 5 detik dan variasi laju pindai 100 mV/detik dengan menggunakan elektroda *Graphene oxide* termodifikasi nano bentonit pada perbandingan 3:3:4.

Tabel 5. Hasil pengukuran larutan standar asam nikotinat dengan arus puncak anodik dan katodik

Konsentrasi (ppm)	Puncak Arus Maksimum (A)	
	I_{pc}	I_{pa}
10	-0.00067	0.00018
20	-0.00075	0.00020
30	-0.00083	0.00030

Pada Gambar 5 dan Tabel 5 menunjukkan nilai katodik semakin besar bersamaan dengan besarnya konsentrasi asam nikotinat. Dari hasil voltamogram kemudian dibuat kurva standar asam nikotinat antara konsentrasi terhadap arus katodik. Berdasarkan Gambar 7. didapatkan persamaan $y = -7.90285 \times 10^{-6} - 5.96004 \times 10^{-4}$ dengan regresi 0.99959. Persamaan linier tersebut selanjutnya digunakan untuk menentukan persen perolehan kembali asam nikotinat. Hasil analisis larutan asam nikotinat secara voltametri siklik disajikan pada Tabel 6.



Gambar 7. Grafik hubungan antara konsentrasi larutan asam nikotinat 10-30 ppm terhadap arus puncak katodik (I_{pc})

Tabel 6. Nilai pengukuran larutan standar asam nikotinat secara siklik voltametri

Konsentrasi Teoritis (ppm)	I_{pc} (A)	Konsentrasi Eksperimen (ppm)	Recovery (%)
10	-0.00067	9.36320	93.63204
30	-0.00083	29.60907	98.69688

Berdasarkan nilai pengukuran larutan standar asam nikotinat dengan metode voltametri pada Tabel 6, menunjukkan rata-rata % *recovery* analisis larutan asam nikotinat dengan metode voltametri, yaitu 96.164%. Ini menunjukkan bahwa elektroda kerja *Graphene oxide* termodifikasi nano bentonit dengan komposisi perbandingan 3:3:4 dengan kondisi optimum merupakan elektroda yang baik untuk analisis asam nikotinat dengan metode voltametri siklik.

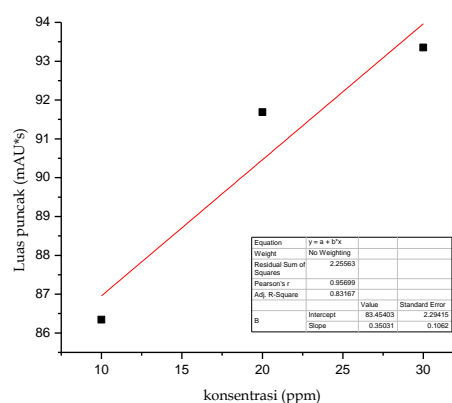
Penentuan Asam Nikotinat dengan HPLC

Penentuan konsentrasi asam nikotinat dilakukan dengan metode HPLC. Dilakukan pengukuran standar asam nikotinat dari HPLC dengan konsentrasi standar 10, 20, 30 ppm. Pada penelitian ini digunakan eluen asetonitril dengan laju alir 1 ml/menit. Penggunaan laju alir lebih dari 1 ml/menit dapat menyebabkan peningkatan kolom sehingga mempercepat kerusakan pada kolom. Pada penelitian ini waktu retensi dari asam nikotinat disajikan pada Tabel 7.

Tabel 7. Hasil pengukuran konsentrasi asam nikotinat dengan HPLC

Konsentrasi asam nikotinat (ppm)	Retention time (minute)	Peak area (mAU*s)
10	3.101	86.34403
20	3.104	91.68658
30	3.100	93.35030

Membuat grafik hubungan antara luas puncak (mAU*s) dengan konsentrasi asam nikotinat (ppm).



Gambar 8. Grafik hubungan antara konsentrasi larutan asam nikotinat 10-30 ppm terhadap luas puncak (mAU*s)

Berdasarkan Gambar 8. didapatkan persamaan $y = 0.35031 + 83.45403$ dengan regresi 0.83167. Persamaan linier tersebut selanjutnya digunakan untuk menentukan persen perolehan kembali asam nikotinat. Hasil analisis larutan asam nikotinat secara voltametri siklik disajikan pada Tabel 7.

Tabel 8. Hasil perhitungan % *recovery* data pengukuran asam nikotinat dengan HPLC

Konsentrasi Teoritis (ppm)	Luas puncak (mAU*s)	Konsentrasi Eksperimen (ppm)	Recovery (%)
10	86.34403	8.24983	82.498
30	93.35030	28.25004	94.166

Berdasarkan nilai pengukuran larutan standar asam nikotinat dengan metode HPLC pada Tabel 8, menunjukkan rata-rata % *recovery* analisis larutan asam nikotinat dengan metode HPLC, yaitu 88.332%

KESIMPULAN

Kesimpulan yang diambil pada penelitian yang telah dilakukan bahwa

1. Elektroda kerja *Graphene oxide* termodifikasi nano bentonit dengan komposisi 3:3:4,

memberikan arus puncak yang baik pada oksidasi dan reduksi dalam analisis asam nikotinat dibanding dengan komposisi elektroda lainnya 3:2:5, 3:4:3, 3:5:2.

2. Penentuan asam nikotinat dalam kondisi optimum secara *cyclic voltammetry*, meliputi pH optimum, yaitu pH 5, *deposition time* 5 detik, dan *scan rate* 100 mV/detik.
3. Rata-rata persen perolehan kembali (%*recovery*) pengukuran asam nikotinat secara metode voltametri siklik dengan elektroda kerja *Graphene oxide* termodifikasi nano bentonit, yaitu 96.164%, sedang persen perolehan kembali (%*recovery*) pengukuran asam nikotinat dengan metode HPLC, yaitu 88.332%. Maka pengukuran asam nikotinat secara voltametri siklik lebih baik dilihat dari persen perolehan kembali dibanding dengan metode HPLC.

DAFTAR PUSTAKA

1. Permana, Y.E., Santoso, E. and Dewi, C. Implementasi Metode Dempster-Shafer untuk Diagnosa Defisiensi (Kekurangan) Vitamin pada Tubuh manusia. :10.
2. EFSA Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed (FEEDAP) (2012). Scientific Opinion on the safety and efficacy of niacin (nicotinic acid and nicotinamide) as a feed additive for all animal species based on a dossier submitted by Lonza Benelux BV. *EFSA Journal* **10**(7).
3. Triana, V. (2006). MACAM-MACAM VITAMIN DAN FUNGSINYA DALAM TUBUH MANUSIA. *Jurnal Kesehatan Masyarakat*:8.
4. Harahap, Y., Suryadi, H. and Wardatun, S. OPTIMASI DAN VALIDASI METODE ANALISIS. **6**:8.
5. Amjadi, S. and Alizadeh, T. (2017). A Simple Method for Determination of Nicotinic Acid in Urine Samples by using Differential Pulse Voltammetry and Carbon Paste Electrode. **9**(1):8.
6. Manurung, M. and Septiawan, K.A. DETEKSI DOPAMIN SECARA VOLTAMETRI MENGGUNAKAN ELEKTRODA PASTA KARBON TERMODIFIKASI ETER MAHKOTA (DIBENZO-18-CROWN-6). :20.
7. Wang, J. (1994). *Analytical Electrochemistry*, VCH Publisher: New York.
8. Zhang, S. and Huang, W. (2001). Simultaneous Determination of Cd²⁺ and Pb²⁺ Using a Chemically Modified Electrode. *Analytical Sciences* **17**(8):983-985.
9. Setiarso, P. and Lukmana, K.M. (2018). Synthesis of Graphene Oxide Electrode for Paracetamol Analysis by Cyclic Voltammetry. *Asian Journal of Chemistry* **30**(10):2289–2293.
10. Wang, J. (2000), *Analytical Electrochemistry* Second Edition. New York: Wiley-VCH.
11. Balandin, A.A., Ghosh, S., Bao, W., Calizo, I., Teweldebrhan, D., Miao, F. and Lau, C.N. (2008). Superior Thermal Conductivity of Single-Layer Graphene. *Nano Letters* **8**(3):902–907.
12. Jiang, Q., Qu, M., Zhou, G., Zhang, B. and Yu, Z. (2002). A study of activated carbon nanotubes as electrochemical super capacitors electrode materials. *Materials Letters* **57**(4):988–991.
13. Kurniati, M., Nurhayati, D. and Maddu, A. (2017). Study of Structural and Electrical Conductivity of Sugarcane Bagasse-Carbon with Hydrothermal Carbonization. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* **58**:012049.
14. Sutayasa, L.T. CHARACTERIZATION OF GRAPHENE FROM BAGASSE CHARCOAL USING X-RD AND TEM. :5.
15. Krishnamoorthy, K., Veerapandian, M., Yun, K. and Kim, S.-J. (2013). The chemical and structural analysis of graphene oxide with different degrees of oxidation. *Carbon* **53**:38–49.
16. Li, J., Zeng, X., Ren, T. and van der Heide, E. (2014). The Preparation of Graphene Oxide and Its Derivatives and Their Application in Bio-Tribological Systems. *Lubricants* **2**(3):137–161.
17. Agus, L., Biringgalo, Y. and Day, R. (2017). JURNAL APLIKASI FISIKA VOLUME 13 NOMOR 2 JUNI 2017. **13**(2):5.
18. Bukit, N., Ginting, E.M. and Harahap, M.H. (2014). 1. METODE PENELITIAN. **15**:13.
19. Skoog, D.A. (1996), *Fundamental of Analytical Chemistry* 7th Edition. USA: Saunders College Publishing.
20. Wang, J. (1994). *Analytical Electrochemistry*, VCH Publisher: New York.