

DOKUMEN HKI/PATEN

KARYA CIPTA

JUDUL

PROTOTYPE DAN DISAIN ELEKTRODA BERBASIS MULTI-WALL
CARBON NANOTUBE (MWCNT) YANG DIMODIFIKASI SILIKON
PARAFIN UNTUK SENSOR ELEKTROKIMIA

Pencipta :

Dr. Rahadian Zainul, S.Pd., M.Si.

Prof. Dr. Illyas Md Isa

Assoc. Prof. Dr. Norhayati Hashim

Guspatni, S.Pd., M.A

UNIVERSITAS NEGERI PADANG

TAHUN 2020

PROTOTYPE DAN DISAIN ELEKTRODA BERBASIS MULTI-WALL CARBON NANOTUBE (MWCNT) YANG DIMODIFIKASI SILIKON PARAFIN UNTUK SENSOR ELEKTROKIMIA

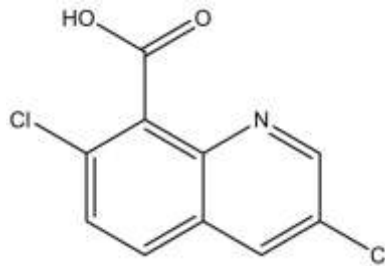
Dr. Rahadian Zainul, S.Pd., Prof. Dr. Ilyas Md Isa., Assoc. Prof. Dr. Norhayati Hashim.,
Guspatni, S.Pd., M.A
Universitas Negeri Padang

PENGANTAR

Bisphenol A (BPA), merupakan senyawa organik yang terdiri dari dua gugus fungsi fenol. Ini banyak digunakan sebagai monomer untuk memproduksi resin epoksi dan plastik polikarbonat (PC). Ada berbagai cara BPA dapat menyebar ke lingkungan seperti melalui air limbah selama produksi atau melalui proses pencucian resin epoksi dan produk plastik PC, termasuk paket makanan, botol air dan botol bayi. Selanjutnya, BPA telah dibuktikan oleh banyak penelitian sebagai chemic endokrin-mengganggu al. Dengan meniru peran hormon endogen, BPA dapat memberikan efek buruk pada sistem saraf pusat dan sistem reproduksi manusia. Selain itu, bayi baru lahir dan bayi berpotensi terkena BPA karena juga dapat ditemukan dalam ASI, susu bubuk, dan susu formula. Sampai saat ini, penentuan BPA telah dilakukan dengan banyak teknik analisis seperti kromatografi gas-spektrometri massa, spektrofotometri, elektroforesis kapiler, deteksi immunoassay, deteksi chemiluminescence, serta enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA).

Terlepas dari kenyataan bahwa semua teknik analisis yang disebutkan di atas memiliki sensitivitas tinggi dengan batas deteksi rendah, teknik tersebut relatif mahal dan memerlukan perlakuan pendahuluan sampel yang memakan waktu, sehingga tidak cocok untuk analisis di tempat. Beberapa dari mereka tidak ramah pengguna dan perlu ditangani oleh teknisi yang terampil. Karena BPA aktif secara elektrokimia tinggi, sensor elektrokimia bertindak sebagai alternatif yang menarik untuk penentuannya, memiliki keunggulan pengoperasian yang sederhana, respons yang cepat, ekonomis, dan cocok untuk analisis di tempat. Namun, transfer elektron BPA pada elektroda telanjang lambat, yang selanjutnya dapat mempengaruhi sensitivitasnya. Untuk itu, beberapa bahan fungsional telah diperkenalkan untuk mengembangkan sensor BPA dengan sensitivitas tinggi dari deteksi seperti Au nanopartikel, NiO nanokomposit, ferroferic nanopartikel oksida dan Bi₂WO₆ nanoplate tapi sensor masih memberikan jangkauan kerja yang sempit.

Bahan nanokomposit berlapis dengan sifat magnetik logam sangat sensitif terhadap interkalasi anion molekuler. Sebagai contoh, adanya seng dalam nanokomposit yang dibantu dalam interkalasi hidroksida-2(3-klorofenoksi) propionat dan 2(3-klorofenoksi) propionat menghasilkan material yang layak untuk aplikasi sensor. Saat ini interkalasi quinclorac (QC) dengan material inang berlapis double hydroxide (LDH) berpotensi untuk digunakan sebagai pengubah elektroda. QC, yang dikenal sebagai asam 3,7-dichloro-8-quinolinecarboxylic adalah jenis herbisida yang banyak digunakan dalam budidaya padi. Selain itu, bermanfaat dalam mengendalikan beberapa gulma berdaun lebar dan rerumputan pada tanaman. Struktur kimia QC ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur kimia quinclorac (QC).

Sejumlah material berbasis karbon seperti grafit, glassy carbon (GC), serat karbon dan carbon nanotube (CNTs) biasa digunakan dalam analisis elektrokimia sebagai material konduktif. Bahan-bahan ini banyak digunakan dalam fabrikasi sensor karena mereka memiliki jendela potensial yang lebar, kimia permukaan yang kaya, kelembaman kimia, dan juga ekonomis. Di antara mereka, nanotube karbon (CNT) telah mendapatkan banyak perhatian dalam persiapan campuran elektroda pasta karbon (CPE). Salah satu jenis CNT yang merupakan karbon nanotube multiwalled (MWCNTs), memiliki banyak keunggulan seperti ukurannya yang kecil, luas permukaan spesifik yang tinggi, stabilitas kimia yang tinggi, konduktivitas listrik dan termal yang tinggi dan kekuatan mekanik yang tinggi, menjadikannya keunggulan dibandingkan jenis karbon lainnya. Bahan berbasis karbon. Bahan dengan rasio luas permukaan dan volume yang tinggi lebih terbuka untuk reaksi dan mereka akan bereaksi pada tingkat yang jauh lebih cepat, efek lebih lanjut pada peningkatan karakteristik transportasi massa. Ini akan mendorong transfer elektron antara spesies elektroaktif dan permukaan elektroda. Dibandingkan dengan struktur logam kecil lainnya, MWCNT lebih tinggi dalam hal stabilitas terhadap elektromigrasi.

Ada kebutuhan untuk mengembangkan metode yang ekonomis dan sederhana namun sensitivitas tinggi untuk penentuan BPA. Untuk itu, makalah ini menyajikan modifikasi MWCNT dengan bahan berlapis nanokomposit seng/ aluminium-quinclorac untuk penentuan BPA dengan menggunakan teknik voltametri gelombang persegi.

BAHAN DAN METODE

a. Bahan Kimia dan Reagen

BPA yang digunakan berasal dari Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, MO, USA). Larutan stok 0,01 M BPA dibuat dengan etanol (95% v/v) dan disimpan dalam lemari es pada suhu 4 C. Larutan kerja disiapkan baru sebelum digunakan dengan mengencerkan larutan stok dalam elektrolit pendukung. Larutan penyangga kalium fosfat (PBS) dibuat dengan 0,1 M KH_2P_04 dan 0,1 M K_2HP_04 . MWCNT (Timesnano, Chengdu, China) dan semua reagen kelas analitis digunakan seperti yang diterima tanpa pemurnian lebih lanjut. Semua larutan disiapkan dengan air deionisasi (MUDAH LF murni, Barnstead, Essex, UK).

b. Aparat

Studi voltametri gelombang persegi (SWV) dan spektroskopi impedansi elektrokimia (EIS) dilakukan masing-masing menggunakan potensiostat, model Seri-G750 dan model Ref 3000. Elektroda pasta Zn/Al-LDHQC/MWCNT bertindak sebagai elektroda kerja, sedangkan elektroda pembanding dan lawan masing-masing diwakili oleh kawat platina dan Ag/AgCl. Studi morfologi Zn/Al-LDHQC/MWCNT diperiksa dengan mikroskop elektron pemindaian (SEM) dan mikroskop elektron transmisi (TEM), model SU8020 UHR (Hitachi, Jepang). Pengukuran pH dilakukan dengan menggunakan Thermo Scientific Orion 2-Star Benchtop pH Meter (Thermo Fisher Scientific, Chelmsford, MA, USA), yang dikalibrasi dengan larutan buffer pH standar.

c. Sintesis Zn/Al-LDH-QC Nanokomposit

Dengan menggunakan $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ dan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ sebagai prekursor, Zn/Al-LDH disintesis dengan metode kopresipitasi konvensional seperti yang dilaporkan sebelumnya. Kedua prekursor dilarutkan dalam 250 mL air deionisasi. 50 mL (0,05 M, 0,1 M dan 0,2 M) larutan QC kemudian ditambahkan dan campuran diaduk. pH larutan diatur menjadi 7,5 dengan natrium hidroksida. Slurry didiamkan selama 24 jam dalam oil bath shaker pada suhu 70 C. Endapan yang dihasilkan kemudian disentrifugasi, dicuci dengan air deionisasi dan dikeringkan dalam oven pada suhu 60 C. Akhirnya, endapan kering Zn/Al-LDH-QC ditumbuk halus dan disimpan dalam botol kaca pada suhu kamar sampai percobaan berikutnya.

d. Persiapan Elektroda

Pasta elektroda yang diusulkan dibuat dengan mencampur Zn/Al-LDH-QC (0%, 5%, 10%, 15%) dan MWCNT (100%, 95%, 90%, 85%) melalui pencampuran tangan dalam lesung dan alu (Gambar 2). Campuran tersebut kemudian ditambahkan dengan dua tetes bahan pengikat cair (minyak parafin). Selanjutnya, pasta homogen yang diperoleh dikemas dengan kuat ke dalam tabung Teflon (id 2,0 mm). Ujung tabung dihubungkan ke kawat tembaga untuk

menghasilkan kontak listrik antara pasta dan kawat. Sebelum setiap pengukuran, permukaan elektroda dihaluskan dengan kertas lembut.



Gambar 2. Persiapan elektroda dimodifikasi (MWCNTs: multiwalled nanotube karbon, LDH: berlapis hidroksida ganda).

e. Prosedur Pengukuran

Pengukuran voltametri dilakukan pada konsentrasi larutan BPA yang diinginkan yang mengandung 0,1 M PBS, pada pH 7,0. Sebelum setiap pengukuran, larutan dideoksigenasi dengan pembersihan gas nitrogen selama 15 menit. The voltametri pengukuran direkam menggunakan PDT di kisaran potensial dari -0,2 V ke 1,0 V pada 150 frekuensi Hz, 6 kenaikan langkah mV, dan 60 mV tinggi pulsa. Semua percobaan dilakukan pada suhu kamar 25 ± 2 C.

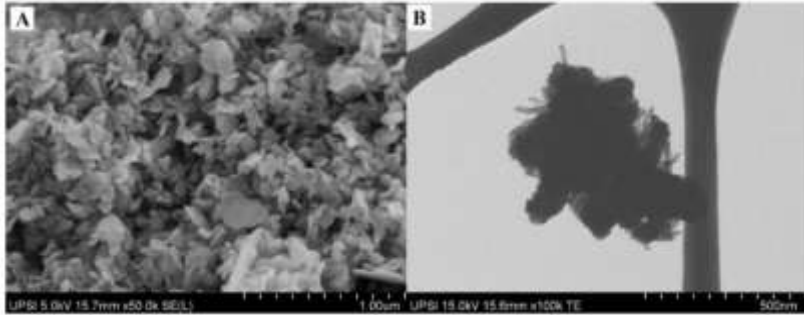
f. Sampel Nyata

Botol bayi dicuci bersih sebelum analisis. Botol diisi dengan air deionisasi dan dipanaskan selama 1 jam pada $70 =C$ dan 4 jam pada $30 =C$. Kemudian, botol bayi dibiarkan selama seminggu di suhu ruang. Kemudian larutan tersebut ditambahkan dengan 1,0 mL etanol. Terakhir, larutan disaring dan diencerkan dengan PBS. Dua sampel air mineral dibeli. Sampel air mineral pertama dibiarkan selama dua minggu di dalam mobil yang terkena sinar matahari, sedangkan sampel air mineral lainnya diisi dengan air deionisasi dan dipanaskan selama 5 jam pada suhu $60 =C$. Kemudian kedua sampel tersebut langsung diuji tanpa adanya perlakuan pendahuluan.

HASIL

3.1 Studi Morfologi Permukaan Zn/Al-LDH-QC-MWCN'

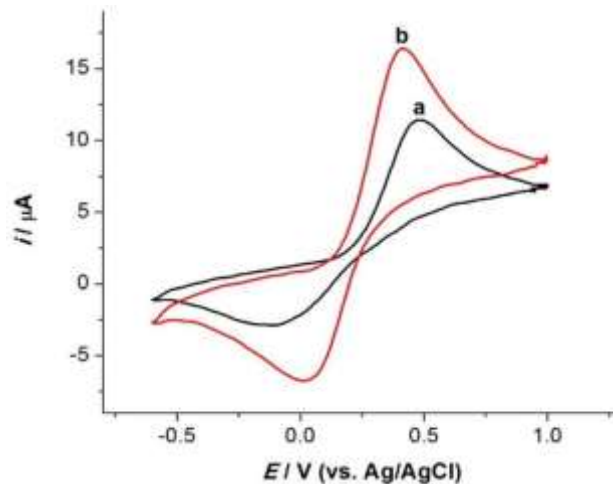
SEM dan TEM digunakan untuk menguji morfologi Zn/Al-LDH-QC dan Zn/Al-LDH-QC/MWCNT. Dari laporan karakterisasi Zn/Al-LDH dan Zn/Al-LDH-QC sebelumnya, Gambar 3A menunjukkan ukuran partikel Zn/Al-LDH-QC yang lebih kecil dan tidak beraturan dengan karakteristik seperti pelat halus. Tabung halus transparan pada Gambar 3B mewakili MWCNT dan ditutupi oleh fitur buram Zn/Al-LDH-QC.



Gambar 3. (A) Citra SEM Zn/Al-LDH-QC dan (B) Citra TEM Zn/Al-LDH-QC/MWCNT.

3.2 Karakterisasi Elektroda

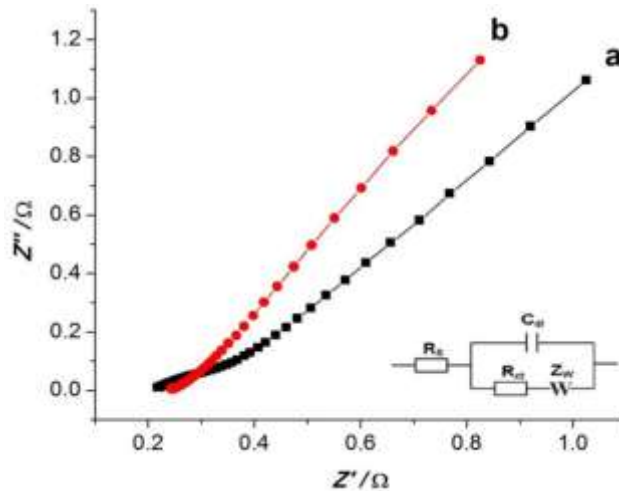
Gambar 4 menunjukkan voltammogram siklik (CV) yang terdefinisi dengan baik dalam 4,0 mM $K_3[Fe(CN)_6]$. Dibandingkan dengan elektroda pasta MWCNT (kurva a), elektroda pasta Zn/Al-LDH-QC/MWCNT (kurva b) menunjukkan peningkatan arus redoks. Arus puncak anodik (I_{pa}) dan arus puncak katodik (I_{pc}) yang dihitung dari elektroda pasta MWCNT masing-masing adalah 5,064 A dan 2,873 A. Sedangkan arus puncak redoks elektroda pasta Zn/Al-LDH-QC/MWCNT ditingkatkan menjadi $I_{pa} = 7.96296A$ dan $I_{pc} = 4.040 A$. Selain itu, separasi puncak ke puncak (E_p) elektroda pasta Zn/Al-LDH-QC/MWCNT juga menurun dari 0,366 V menjadi 0,333 V. Hasil ini menunjukkan bahwa penerapan modifier Zn/Al-LDH-QC di MWCNT elektroda pasta berkontribusi untuk meningkatkan respons elektrokimia elektroda dalam hal laju transfer elektron dan konduktivitas.



Gambar 4. Voltammogram siklik dari (a) elektroda pasta MWCNT dan (b) elektroda pasta Zn/Al-LDH-QC/MWCNT pada 100 mVs⁻¹. Solusi: 4,0 mM $K_3[Fe(CN)_6]$.

Spektroskopi impedansi elektrokimia (EIS) dilakukan untuk mengevaluasi kemampuan transfer elektron dari elektroda. Umumnya, Nyquist plot dari EIS terdiri dari dua bagian yang merupakan porsi setengah lingkaran dan bagian linear. Bagian linier sesuai dengan proses difusi. Diameter setengah lingkaran mewakili resistansi transfer elektron (R_{ct})

pada permukaan elektroda. Gambar 5 mengilustrasikan plot Nyquist dari elektroda pasta MWCNT (kurva a) dan elektroda pasta Zn/Al-LDH-QC/MWCNT (kurva b). Kedua elektroda menunjukkan garis yang hampir lurus, menunjukkan bahwa Zn/Al-LDH-QC menghubungkan kemampuan transfer elektron yang baik. Dengan memasang rangkaian listrik ekuivalen Randles (Gambar 5 inset), nilai R_{ct} untuk elektroda pasta MWCNT yang tidak dimodifikasi adalah 34,03 ohm. Setelah dilakukan modifikasi elektroda menggunakan Zn/Al-LDH-QC, nilai R_{ct} menurun menjadi 0,101 ohm, lebih kecil dari elektroda pasta MWCNT yang tidak dimodifikasi. Itu disumbangkan oleh adanya pengubah konduktif tinggi di elektroda pasta MWCNT.



Gambar 5. Plot Nyquist dari (a) elektroda pasta MWCNT, dan (b) elektroda pasta Zn/Al-LDH-QC/MWCNT. Solusi: 4,0 mM $K_3[Fe(CN)_6]$.

Selain itu, nilai konstanta laju semu (k_{app}) transfer elektron dihitung dari Persamaan (1);

dimana, R = Konstanta gas ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$); T = Suhu mutlak (298 K); F = Konstanta Faraday (96485 C mol^{-1}); C = konsentrasi larutan $K_3[Fe(CN)_6]$.

Nilai k_{app} yang dihitung untuk elektroda pasta MWCNT dan elektroda pasta Zn/Al-LDH-QC/MWCNT masing-masing adalah $1,96 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ dan $6,65 \times 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$. Elektroda pasta Zn/Al-LDH-QC/MWCNT menunjukkan nilai k_{app} tinggi dan nilai R_{ct} rendah yang menunjukkan proses transfer elektron lebih cepat. Proses ini telah dipercepat oleh Zn/Al-LDH-QC. Hasil EIS sangat sesuai dengan temuan CV. Skema 1 menggambarkan proses elektrooksidasi BPA yang melibatkan dua elektron dan dua proton, dan reaksi oksidasi BPA pada permukaan elektroda selama penginderaan elektrokimia.

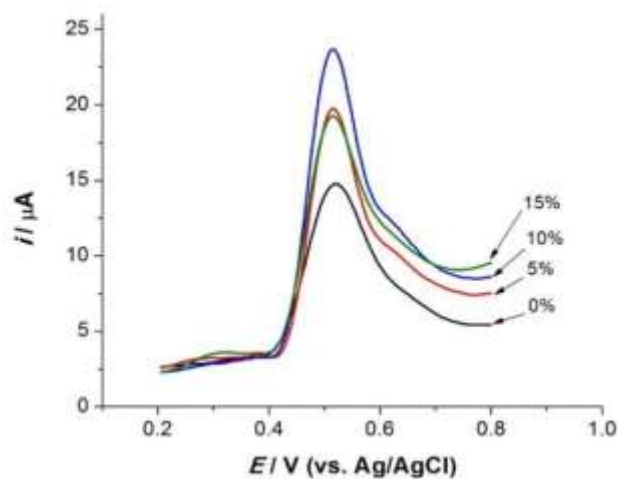


Skema 1. Reaksi elektro -oksidasi bisphenol A pada permukaan elektroda selama penginderaan elektrokimia.

3.3 Optimalisasi Kondisi Eksperimental

3.3.1 Pengaruh Konten Pengubah

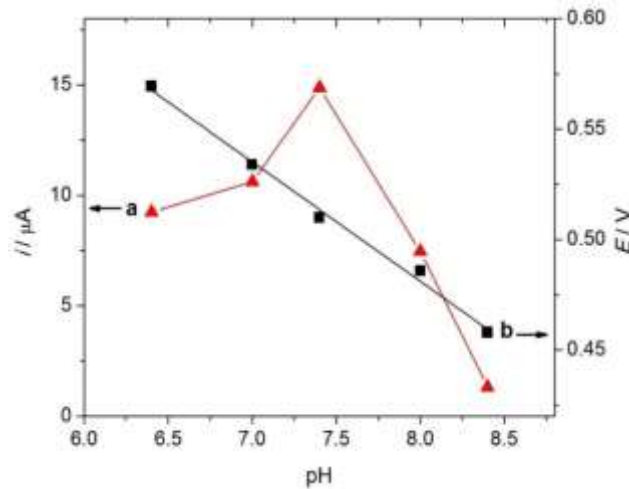
Dalam percobaan ini, SWV digunakan untuk mempelajari kinerja elektrokimia dari rasio komposisi yang berbeda (% b/b) antara Zn/Al-LDH-QC dan MWCNT dalam 0,1 mM BPA. Seperti yang diilustrasikan pada Gambar 6, respons arus meningkat dengan rasio komposisi Zn/Al-LDH-QC dalam elektroda pasta MWCNT dan mencapai maksimum 10%, peningkatan persentase pengubah menyebabkan respons arus menurun. Fenomena ini sesuai dengan jumlah Zn/Al-LDH-QC yang berlebihan dalam elektroda pasta MWCNT akan mengurangi konduktivitas permukaan elektroda dan kinetika transfer muatannya. Selain itu, jumlah modifier yang berlebihan akan membentuk film yang tebal dan selanjutnya membatasi perpindahan massa BPA pada permukaan elektroda. Oleh karena itu, elektroda pasta MWCNT yang dimodifikasi dengan 10% Zn/Al-LDH-QC diimplementasikan untuk percobaan selanjutnya.



Gambar 6. Voltametri gelombang persegi 0,1 mM BPA pada elektroda pasta Zn/Al-LDH-QC/MWCNT dengan persen Zn/Al-LDH-QC yang berbeda.

3.3.2 Pengaruh pH

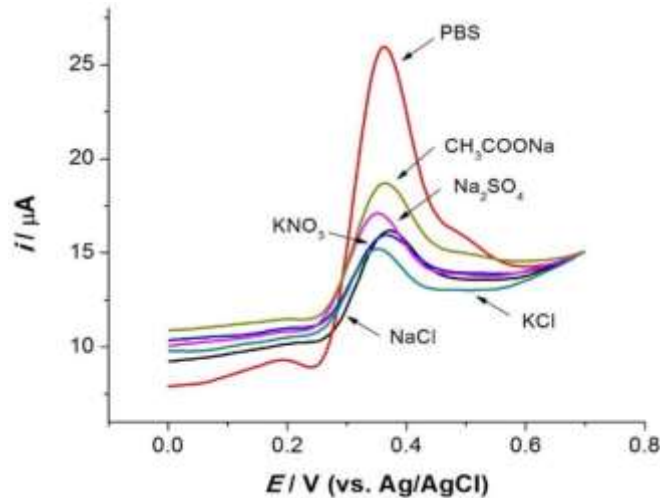
Respon elektrokimia dapat dipengaruhi oleh pH larutan analit. Pada penelitian ini, puncak arus BPA meningkat dari pH 6,0 menjadi 7,4 (Gambar 7). Sedangkan pada pH di atas 7,4 puncak arus mulai menurun. Hal ini dapat dianggap berasal dari kompetisi yang terjadi antara anion hidroksil dan molekul BPA pada permukaan elektroda. Oleh karena itu, pH 7,4 digunakan dalam semua percobaan berikut. Selain itu, peningkatan pH juga menyebabkan pergeseran negatif dari potensial puncak. Persamaan hubungan ini dapat diturunkan sebagai $E_p \text{ (V)} = -0,0541 \text{ pH} + 0,9139$ ($R^2 = 0,9942$). Pergeseran 0,0541 V/pH yang diperoleh mendekati nilai Nernst (0,0576 V/pH) yang menunjukkan jumlah transfer proton dan elektron yang seimbang dalam reaksi elektroda.



Gambar 7. Grafik (a) respon arus pada nilai pH yang bervariasi dan (b) pengaruh perubahan pH terhadap potensial puncak.

3.3.3 Pengaruh Elektrolit

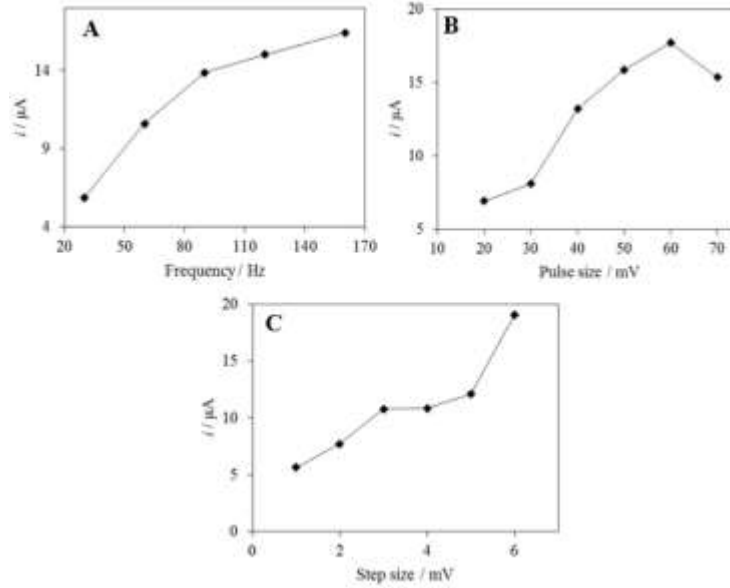
Pengaruh beberapa jenis elektrolit pendukung seperti NaCl, KCl, KN_3 , Na_2SO_4 , CH_3COONa , dan PBS terhadap respon BPA dipelajari. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 8, voltamogram SWV menampilkan J_p yang lebih tinggi dan bentuk puncak yang lebih baik di PBS dibandingkan dengan elektrolit pendukung lainnya, sehingga PBS dipilih sebagai elektrolit pendukung yang sesuai untuk penelitian lebih lanjut.



Gambar 8. Pengaruh elektrolit terhadap respon 0,1 mM BPA.

3.3.4 Pengaruh Parameter SWV

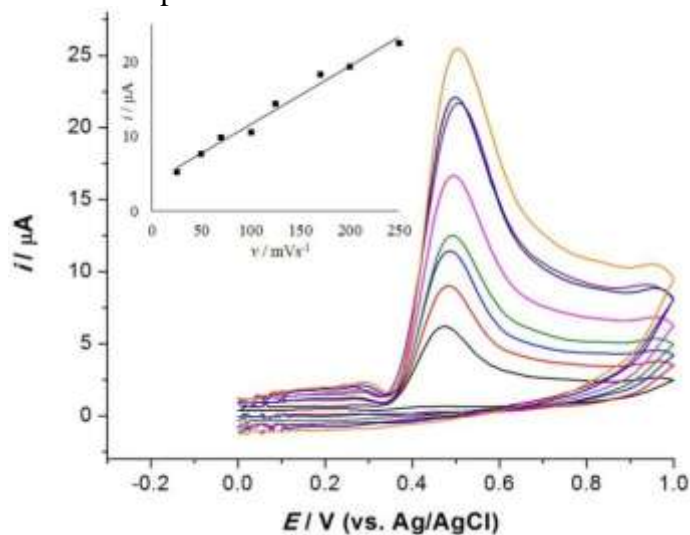
Berdasarkan perhitungan yang dilakukan oleh Osteryoung, karakteristik SWV dipengaruhi oleh beberapa parameter yang diterapkan dalam percobaan. Oleh karena itu, parameter SWV seperti frekuensi, ukuran pulsa, dan ukuran langkah diselidiki lebih lanjut secara rinci. Pengaruh frekuensi (30 sampai 160 Hz) terhadap respon arus diselidiki (Gambar 9A), dan arus puncak ditemukan linier terhadap frekuensi. Oleh karena itu, 160 Hz dipilih sebagai frekuensi optimal karena menghasilkan resolusi yang sangat baik. Seperti ditunjukkan pada Gambar 9B, kisaran ukuran pulsa antara 20 mV dan 70 mV dievaluasi, dan puncak arus tertinggi ditunjukkan oleh ukuran pulsa 60 mV. Peningkatan ukuran langkah dari 1 mV menjadi 6 mV menyebabkan puncak arus meningkat (Gambar 9C), oleh karena itu, 6 mV dipilih sebagai ukuran langkah optimal dengan puncak yang lebih tajam. Oleh karena itu, kondisi SWV optimum (frekuensi: 160 Hz, ukuran pulsa: 60 mV, ukuran langkah: 6 mV) diterapkan untuk sensitivitas dan resolusi yang lebih baik.



Gambar 9. Pengaruh parameter SWV (A) frekuensi, (B) ukuran pulsa, dan (C) ukuran langkah pada respon saat ini. Solusi: 0,1 mM BPA.

3.4 Efek Kecepatan Pemindaian

Gambar 10 menunjukkan voltamogram siklik 0,1 mM BPA pada elektroda pasta Zn/Al-LDH-QC/MWCNT dengan laju pindai yang berbeda (25-250 mV s^{-1}). Puncak saat ini meningkat berturut-turut ketika kecepatan pemindaian meningkat. Sementara itu, para menunjukkan grafik inset linear terbit puncak saat ini dengan peningkatan laju scan. Hubungan tersebut dapat digambarkan sebagai: $J_{pa} (\mu\text{A}) = 0,0778 E (\text{mV s}^{-1}) + 3,802$ ($R^2 = 0,9825$), yang mengklasifikasikan oksidasi BPA pada Zn/Al-LDH-QC/MWCNT sebagai proses yang dikontrol adsorpsi.



Gambar 10. Voltammogram siklik 0,1 mM BPA pada laju pemindaian 25-250 mV s⁻¹. (Grafik sisipan: plot puncak saat ini versus laju pemindaian).

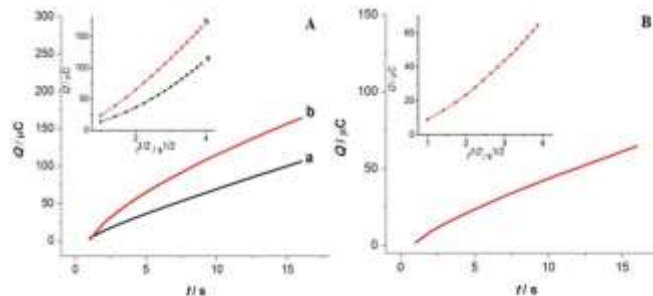
3.5 Studi Chronocoulometry

Studi kronokulometri dilakukan dalam 4,0 mM K₃[Fe(CN)₆] untuk menyelidiki luas permukaan elektrokimia yang efektif dari pasta MWCNT dan elektroda pasta Zn/Al-LDH-QC/MWCNT, berdasarkan persamaan Anson (Persamaan (2)) ;

$$(2)$$

dimana, $Q(t)$ = Muatan (Coulomb); n = Jumlah transfer elektron; F = Konstanta Faraday (96485 Coulomb/mol); A = Luas permukaan elektrokimia efektif (cm²); c = Konsentrasi substrat (mol/cm³); D = Koefisien difusi K₃[Fe(CN)₆] ($7,6 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹); t = Waktu (s); Q_{dl} = Muatan lapisan ganda (Coulomb); Q_{ads} = muatan Farada (Coulomb).

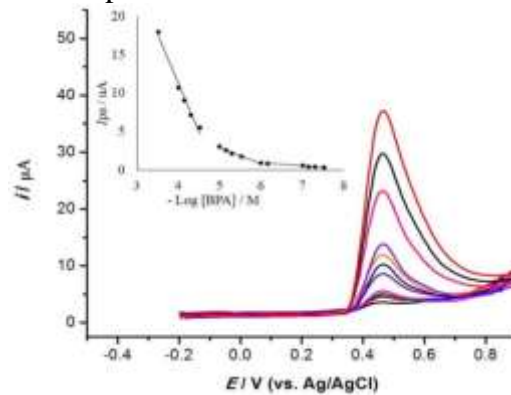
Menurut kemiringan plot Q vs. $t^{1/2}$ (Gambar 11A), luas permukaan elektrokimia efektif untuk elektroda pasta MWCNT dihitung sebagai 1,103 cm², dan 1,660 cm² untuk elektroda pasta Zn/Al-LDH-QC/MWCNT. Hal ini menunjukkan bahwa modifikasi elektroda pasta MWCNT dengan Zn/Al-LDH-QC meningkatkan luas permukaan efektif elektroda. Fenomena ini akan meningkatkan tempat oksidasi BPA, meningkatkan respons arus, dan selanjutnya meningkatkan kinerja elektrokimia sensor [36]. Kemudian, para chronocoulometry percobaan dilakukan pada Zn / Al-LDH-QC / MWCNT tempelkan elektroda dalam 0,1 mM BPA. Setelah pengurangan latar belakang, plot muatan (Q) terhadap akar kuadrat waktu ($t^{1/2}$) (Gambar 11B), menunjukkan hubungan linier dengan kemiringan dan Q_{ads} sebesar $1,98 \times 10^{-5}$ C dan $1,47 \times 10^{-5}$ C, masing-masing. Oleh karena itu, D dihitung menjadi $5,47 \times 10^{-4}$ cm² s⁻¹. Berdasarkan persamaan Cottrell, $Q_{ads} = nFAf_s$, kapasitas adsorpsi, f_s , dapat diperoleh $4,58 \times 10^{-11}$ mol cm⁻². The f_s adalah lebih tinggi dari LDH / G CE (1.10×10^{-11} mol cm⁻²) dan PAMAM / Fe₃O₄ / G CE (4.22×10^{-11} mol cm⁻²). Ini berkontribusi pada deteksi BPA yang baik karena cakupan permukaan yang tinggi yang dimiliki oleh elektroda yang dimodifikasi .



Gambar 11. (A) Kronokoulogram dari (a) elektroda pasta MWCNT, dan (b) elektroda pasta Zn/Al-LDH-QC/MWCNT dalam 4,0 mM K₃[Fe(CN)₆], (B) Kronokoulogram Zn /Al-LDH-QC/MWCNT menempelkan elektroda dalam 0,1 mM BPA.

1.1. Kurva Kalibrasi

Voltammogram gelombang persegi pada Gambar 12 menunjukkan bahwa I_{pa} meningkat secara linier dengan konsentrasi BPA. Arus puncak linier dengan konsentrasi BPA selama tiga interval dalam kisaran 3,0 x 10⁻⁸ - 7,0 x 10⁻⁷ M (R² = 0,9876), 1,0 x 10⁻⁶-1,0 x 10⁻⁵ M (R² = 0,9836), dan 3,0 x 10⁻⁵-3,0 x 10⁻⁴ M (R² = 0,9827). Persamaan dinyatakan sebagai I_{pa} (A) = -0,3801 log [BPA] + 3,206, I_{pa} (μA) = -2,076 log [BPA] + 13,26, dan I_{pa} (μA) = -12,66 log [BPA] + 61,95. Batas deteksi adalah 4,4 x 10⁻⁹ M (S/N = 3). Data yang diperoleh dibandingkan dengan makalah lain yang diterbitkan terkait seperti yang tercantum pada Tabel 1. Skema 2 menggambarkan mekanisme reaksi yang terjadi pada elektroda pasta Zn/Al-LDH-QC/MWCNT dan larutan BPA. Dalam larutan, BPA dioksidasi dengan melepaskan dua elektron dan proton, sedangkan di permukaan elektroda, QC dalam interlayer Zn/Al-LDH menerima elektron dan proton tersebut .



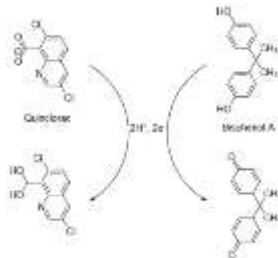
Gambar 12. Voltammogram gelombang persegi berbagai konsentrasi BPA. (Grafik sisipan: plot kalibrasi berbagai konsentrasi BPA).

Tabel 1. Rentang linier dan batas deteksi dari elektroda yang dimodifikasi berbeda untuk penentuan BPA.

pengubah	Elektroda	Rentang Linier (μM)	LOO (nM)	Ref.
ILs/Zn-Al-LDH	GCE	0,02-3,00	4.6	[39]
Nanosheet Ni ₂ Al-LDH terkelupas	GCE 1	0,02-1,51	6.8	[40]
Fe ₃ O ₄ /AuNPs	GCE	0,02-	7.0	[21]

nanorods WO ₃ yang didoping-na	CPE 2	1,40 0,08- 22,5	28.0	[41]	
MWCNT/AuNPs	GCE	0,01- 0,70 0,01-	4.0	[42]	
DPN/PEI-PC	SPCE 3	1,00, dan 1.00-300	6.63	[43]	
MIP/CNTs- Au/BOMC	GCE	0,01- 10,0	5.0	[44]	
CuPC/MWCNT- COOH	PGE 4	0,10- 27,5	18.9	[45]	
Rh ₂ O ₃ /rGO	GCE	0,60- 40,0	120.0	[46]	
US- MagMIP/CBNPs	SPCE	0,07- 10,0	8.8	[47]	
IL/GNP	GCPE 5	0,02- 5.00 0,03-	6.4	[48]	
Zn/Al-LDH- quinclorac/MWCNT	BPK	0,70, 1,00- 10,0, dan	4.4	Pekerjaan ini	

GCE: elektroda karbon kaca; 2 CPE : elektroda pasta karbon; 3 SPCE: elektroda karbon tercetak layar; 4 PGE: elektroda grafit pensil; 5 GCPE: elektroda pasta karbon kaca .



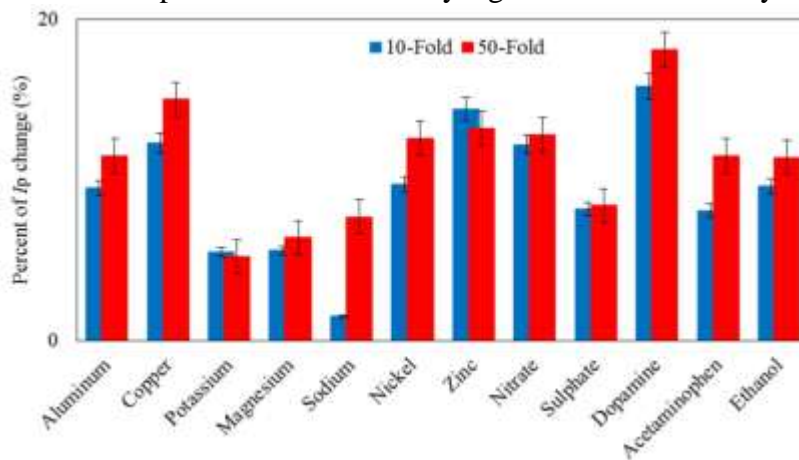
Skema 2 . Mekanisme yang diusulkan pada elektroda pasta Zn/Al-LDH-QC/MWCNT dan larutan BPA.

1.2. Reprodusibilitas, Stabilitas, dan Interjerensi

Ada banyak parameter yang mempengaruhi kinerja sensor, terutama reproduktifitas dan stabilitas elektroda. Untuk mengevaluasi reproduktifitas elektroda pasta Zn/Al-LDH-QC/MWCNT, elektroda pasta Zn/Al-LDH-QC/MWCNT rangkap tiga disiapkan dan diterapkan

dalam penentuan dalam 0,1 mM BPA. Standar deviasi relatif (RSD) yang diperoleh adalah 1,92% (n = 3), menunjukkan metode preparasi sensor yang dapat direproduksi tinggi. Selain itu, setelah satu bulan, respon arus 0,1 mM BPA menahan 96,6% dari arus awal menunjukkan bahwa modifikasi memiliki stabilitas yang baik .

Selektivitas elektroda yang dimodifikasi diperiksa dengan mengukur respon 0,1 mM BPA terhadap keberadaan beberapa zat potensial yang hidup berdampingan seperti Al³⁺, Cu²⁺, K⁺, Mg²⁺, Na⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, NO₃⁻, SO₄²⁻, dopamin, asetaminofen, dan etanol. Gambar 13 merangkum efek konsentrasi berlebih 1,0 mM dan 5,0 mM dari kemungkinan gangguan terhadap deteksi 0,1 mM BPA. Secara keseluruhan , perubahan arus puncak kurang dari ± 15%, yang dianggap berasal dari kemampuan anti-interferensi yang baik dari elektroda yang dimodifikasi.



Gambar 13. Pengaruh interferensi dalam penentuan 0,1 mM BPA pada elektroda pasta Zn/Al-LDH-QC/MWCNT .

1.3. Sampel nyata

Kelayakan elektroda pasta Zn/Al-LDH-QC/MWCNT dalam penentuan BPA pada sampel nyata dievaluasi dengan melakukan analisis pada sampel botol susu dan air mineral. Karena BPA tidak terdeteksi dari kedua sampel, larutan sampel dibubuhi dengan larutan BPA standar pada konsentrasi yang berbeda. Persen pemulihan yang ditemukan berada pada kisaran 98,22% dan 101,02% (Tabel 2). Ini menunjukkan keandalan yang baik dari sensor untuk analisis sampel nyata.

Tabel 2. Perolehan BPA pada sampel air keran dan botol susu bayi (n = 3)

	Terdeteksi	BPA	BPA	
Cukup	BPA	Ditambahkan	Ditemukan	Pemulihan
Nyata	(μM)	(μM)	(μM)	(%)
Botol bayi	ND 1	8	7,985 ± 0,19 2	99.81

Air mineral 1	ND	15	14,73 ± 0,56	98,22
Air mineral 2	ND	15	15,15 ± 0,60	101,02

1 Tidak terdeteksi; 2 Rata-rata ± Standar deviasi.

Kesimpulan

Peran Zn/Al-LDH-QC sebagai mediator dalam penentuan BPA berhasil ditunjukkan. Elektroda yang diusulkan menunjukkan konduktivitas yang baik dengan laju transfer elektron yang tinggi melalui studi CV dan EIS. Luas permukaan elektrokimia yang efektif dari elektroda juga diselidiki dengan studi kronocoulometri. Elektroda menunjukkan luas permukaan elektrokimia efektif yang besar dan kapasitas adsorpsi yang tinggi. Pada kondisi optimal, elektroda menunjukkan rentang konsentrasi kerja linier yang lebar dengan batas deteksi 4,4 nM. Elektroda ini juga dapat digunakan untuk analisis BPA pada sampel botol bayi dan air mineral dengan pemulihan yang baik.