



TESIS - SK235401

**MODIFIKASI ELEKTRODA EMAS
DENGAN NAFION/TUNGSTEN
TRIOKSIDA (WO_3) SECARA
ELEKTROKIMIA UNTUK DETEKSI ION
OKSALAT**

MIFTAHUL RAHMAH
6004211012

Dosen Pembimbing
Prof. Dr. rer.nat. Fredy Kurniawan, S.Si., M.Si

Departemen Kimia
Fakultas Sains Dan Analitika Data
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya
2024



THESIS - SK235401

MODIFICATION OF THE GOLD ELECTRODE WITH NAFION/ WO_3 FOR OXALATE ION DETECTION

MIFTAHUL RAHMAH
6004211012

Supervisor
Prof. Dr. rer.nat. Fredy Kurniawan, S.Si., M.Si

Chemistry Department
Faculty of Science and Data Analytics
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya
2024

**MODIFIKASI ELEKTRODA EMAS DENGAN
NAFION/TUNGSTEN TRIOKSIDA (WO₃) SECARA
ELEKTROKIMIA UNTUK DETEKSI ION OKSALAT**

TESIS

Disusun sebagai syarat kelulusan program studi S-2
di Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Analitika Data
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Disusun Oleh:

MIFTAHUL RAHMAH
NRP 6004211012

**DEPARTEMEN KIMIA
FAKULTAS SAINS DAN ANALITIKA DATA
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2024**

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Kimia (M.Si)

di

Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh

MIFTAHUL RAHMAH

NRP: 6004211012

Tanggal Ujian: 1 Agustus 2024
Periode Wisuda: September 2024

Disetujui oleh:

Pembimbing:

1. Prof. Dr. rer.nat. Fredy Kurniawan, M.Si
NIP: 19740428 199802 1 001



Penguji:

1. Suprpto, PhD
NIP: 19720919 199802 1 002



2. Sri Fatmawati, Ph.D
NIP: 19610816 198903 1 001



MODIFIKASI ELEKTRODA EMAS DENGAN NAFION/TUNGSTEN TRIOKSIDA (WO₃) SECARA ELEKTROKIMIA UNTUK DETEKSI ION OKSALAT

Nama : Miftahul Rahmah
NRP : 6004211012
Departemen : Kimia
Dosen Pembimbing : Prof. Dr. rer.nat. Fredy Kurniawan

ABSTRAK

Pada penelitian ini telah dilakukan modifikasi elektroda emas dengan nafion dan WO₃ untuk mendeteksi ion oksalat. WO₃ disintesis dari logam tungsten. Material hasil sintesis dikarakterisasi dengan pengamatan visual FE-SEM. Voltammogram ion oksalat pada elektroda emas dengan dan tanpa modifikasi menunjukkan perbedaan yang nyata sehingga elektroda emas yang dimodifikasi sensitif terhadap ion oksalat. Kinerja elektroda termodifikasi pada pH berbeda (5,7, dan 12) dalam larutan KCl juga telah dipelajari menggunakan teknik voltametri siklik. Rentang pengukurannya adalah dari -1,0 hingga +1,0V pada kecepatan pemindaian 100 mV/s⁻¹. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pH pengukuran optimum adalah 12 dengan puncak anodik 0,143 V dan tidak ada puncak reduksi. Pengukuran ion oksalat 0, 10, 20, 30, 40, dan 50 mg L⁻¹ juga telah dilakukan, menunjukkan peningkatan arus secara linier. Persamaan yang diperoleh adalah $y=0,0214x + 1,1677$. Batas deteksi (LoD) dan sensitivitasnya adalah 3,107 mg/L dan 0,0056 A L mg⁻¹mm⁻². Selain itu, elektroda emas yang dimodifikasi menunjukkan selektivitas yang baik terhadap deteksi oksalat, karena pengukuran voltametri siklik pada beberapa komponen interferensi tidak menghasilkan puncak redoks pada kisaran potensial oksidasi oksalat. Temuan ini menunjukkan bahwa elektroda emas yang dimodifikasi dengan Nafion/WO₃ secara signifikan mempengaruhi potensi pengembangan sensor elektrokimia oksalat.

Kata kunci: Nafion, modifikasi elektroda, wolfram, oksalat.

MODIFICATION OF THE GOLD ELECTRODE WITH NAFION/WO₃ FOR OXALATE ION DETECTION

Name : Miftahul Rahmah
Student Identity : 6004211012
Department : Chemistry
Supervisor : Prof. Dr. rer.nat.Fredy Kurniawan

ABSTRACT

In this work, gold electrode modification with nafion and WO₃ has been done for oxalate ion detection. The WO₃ was synthesized from tungsten metal. The synthesized material was characterized by visual observation of FE-SEM. The voltammogram of oxalate ion on the surface gold with and without modification show a significant difference. This means that the modified gold electrode is sensitive to oxalate ions. The performance of the modified electrode in different pH (5,7, and 12) in the KCl solution also has been studied using cyclic voltammetry. The range of the measurement is from -1,0 to +1,0V at scan rate of 100 mV/s⁻¹. The results show that the optimum measurement pH is 12 with an anodic peak at 0,143 V and no reduction peak. The measurements of 0, 10, 20, 30, 40, and 50 mg L⁻¹ oxalic ion also have been conducted, showing a linear increase in current. The equation obtained is $y=0,0214x + 1.1677$. The limit of detection (LoD) and sensitivity is 3.107 mg/L and 0,056 A L mg⁻¹mm⁻². In addition, the modified gold electrode show good selectivity toward oxalate detection, as cyclic voltammetry measurements of some interference components did not produce redox peaks in the oxalate oxidation potential range. These findings indicate that gold electrodes modified with Nafion/WO₃ significantly affect the potential development of electrochemical oxalate sensors.

Keywords: *Nafion, modified electrode, tungsten trioxide, oxalate*

KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur ke hadirat Allah SWT atas rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan naskah tesis dengan judul “**Modifikasi Elektroda Emas Dengan Nafion/Tungsten Trioksida Secara Elektrokimia untuk Deteksi Ion Oksalat**”. Penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu dan mendukung dalam menyusun naskah ini, yaitu:

1. Bapak Prof.Dr.rer.nat Fredy Kurniawan., M.Si, selaku kepala departemen sekaligus dosen wali serta dosen pembimbing yang telah memberikan fasilitas serta masukan saran, motivasi dan waktu yang telah diluangkan dalam menyelesaikan naskah tesis ini.
2. Para Bapak/Ibu Dosen Penguji yang telah memberikan saran, motivasi dan waktu yang telah diluangkan dalam menyelesaikan naskah tesis ini.
3. Para Bapak/Ibu Dosen yang mengajar di Departemen Kimia yang telah memberikan banyak ilmu dan membagi pengalaman selama kegiatan belajar mengajar.
4. Bapak Prof.Dr.Didik Prasetyoko., M.Sc selaku Kepala Prodi Pascasarjana Kimia ITS yang telah memberikan

fasilitas akademik selama masa perkuliahan dan penyusunan naskah tesis ini.

5. Bapak Drs. R. Djarot S.K.S., M.S. selaku Kepala Labolatrorium Instrumentasi dan Sains Analitik Departemen Kimia atas fasilitas yang diberikan selama pengerjaan tesis.
6. Orang tua, adik serta seluruh keluarga yang telah memberikan dukungan moril.
7. Rekan-rekan seperjuangan di Kimia Analitik yang telah memberikan bantuan, kerjasama, semangat serta kebersamaan dalam segala hal.
8. Semua pihak yang tidak dapat disebutkan satu persatu yang telah banyak membantu.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa penulisan naskah tesis ini tidak terlepas dari kekurangan, oleh karenanya penulis terbuka terhadap kritik dan saran yang membangun. Semoga tesis ini dapat memberi manfaat bagi penulis dan pembaca.

Surabaya, Juni 2024
Penulis

Miftahul Rahmah

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN.....	Error! Bookmark not defined.
KATA PENGANTAR.....	vii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR TABEL	xiv
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	4
1.3 Batasan Masalah	5
1.4 Tujuan Penelitian	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	6
2.1 Ion Oksalat.....	6
2.2 Elektrokimia	8
2.2.1 Reaksi Reduksi Oksidasi (Redoks).....	8
2.2.2 Sel Elektrokimia	9
2.2.3 Voltametri	11
2.3 Material Modifikan Elektroda.....	17

2.3.1 Tungsten Trioksida (WO_3)	18
2.3.2 Nafion	20
2.4 Karakterisasi	23
2.4.1 FE-SEM	23
BAB III METODOLOGI PENELITIAN.....	26
3.1 Alat.....	26
3.2 Bahan.....	26
3.3 Prosedur	27
3.2.1. Sintesis WO_3	27
3.2.2. Preparasi Bahan Modifikan WO_3 / Nafion.....	27
3.2.3. Preparasi Elektroda Emas	28
3.2.4. Preparasi Elektroda Emas Termodifikasi WO_3 /Naf ..	28
3.2.5. Penentuan Fungsi WO_3 /Nafion sebagai Modifikan	29
3.2.6. Penentuan pH Optimum.....	29
3.2.7. Penentuan Daerah Konsentrasi Linier	30
3.2.8 Uji Selektivitas Elektroda.....	30
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	31
4.1 Karakterisasi Material WO_3	31
4.2 Pengujian Elektrokimia	32

4.2.1 Pengaruh Modifikasi Elektroda	32
4.2.2 Penentuan pH Optimum	34
4.2.3 Daerah Konsentrasi Linier, LoD dan Sensitivitas	36
4.2.4 Uji Interferensi	40
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	42
5.1 Kesimpulan	42
5.2 Saran.....	43
DAFTAR PUSTAKA	44
LAMPIRAN	53
BIODATA PENULIS.....	62

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur Kimia Ion Oksalat	7
Gambar 2.2	Skema kerja Elektroda	15
Gambar 2.3	Kurva voltammogram dari elektroda reversibel, memiliki puncak arus katoda dan puncak arus anoda	17
Gambar 2.4	Struktur Membran Kimia dan Kluster Nafion.....	21
Gambar 2.5	Representasi skema FE-SEM	25
Gambar 4.1	Citra FE-SEM WO_3 hasil sintesis.....	32
Gambar 4.2	Voltammogram elektroda Au tanpa modifikasi dan modifikasi	34
Gambar 4.3	Voltammogram optimasi pH elektroda Au/Nafion/ WO_3 terhadap larutan standar oksalat 100 mg/dalam 0,1 M larutan buffer berbagai pH (5,7 dan 12) pada-0,1 hingga 1,0V, scan rate 100 mV/s.	36
Gambar 4.4	Voltammogram siklik oksalat pada berbagai konsentrasi (0,10,20,30,40 dan 50 mg/L) dalam 0,1 M buffer pH 12 dengan laju pindai 100 mV/s menggunakan elektroda Au/Nafion/ WO_3 (A) dan kurva kalibrasi ion oksalat (B).	38
Gambar 4.5	Voltammogram siklik oksalat pada berbagai interferensi dalam 0,1 M buffer pH 12 dengan laju	

pindai 100 mV/s menggunakan elektroda
Au/Nafion/WO₃..... 42

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1 Arus Pengukuran Oksalat dengan Metode Voltammetri Siklik dalam sepuluh kali pengukuran.....	39
Tabel 4.2 Perbandingan Batas Deteksi Beberapa Elektroda Dalam Deteksi Oksalat	41

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Oksalat adalah senyawa beracun yang banyak terdapat di tumbuhan, hewan, dan mikroba (Alizadeh dkk., 2019). Senyawa oksalat dalam tubuh mudah berinteraksi dengan Ca^{2+} dan Mg^{2+} untuk membentuk garam oksalat yang kurang larut (Fakhari dkk., 2012). Pembentukan kadar oksalat yang berlebihan dalam sistem pencernaan dapat menyebabkan beberapa masalah kesehatan seperti penyakit batu ginjal. Indikasi awal adanya penyakit batu ginjal adalah adanya garam kalsium oksalat dengan kadar 75-90% (Huynh dkk., 2022). Kadar oksalat dapat diukur dalam urin, darah, dan terkadang cairan tubuh lainnya tetapi lebih banyak dilakukan adalah analisis darah dan urin dimana dilaporkan bahwa konsentrasi oksalat dalam urin harus kurang dari $\leq 460 \mu\text{M}/24$ jam tetapi dalam darah manusia, kadarnya biasanya 1 hingga $5 \mu\text{M}$ (Misiewicz dkk., 2023). Mengingat dampak berbahaya di atas, Departemen Pertanian AS (USDA) merekomendasikan batas tertentu asupan harian oksalat bagi manusia. Misalnya, dalam 1 gram porsi bayam, jumlah oksalat tidak boleh melebihi $9,7 \text{ mg/g}$ (Fang dkk., 2020). Oleh karena itu, penentuan oksalat secara tepat telah menarik banyak perhatian sebagai langkah untuk menghindari masalah kesehatan di atas.

Saat ini, berbagai metode seperti kromatografi gas, kromatografi cair, spektroskopi, chemiluminescence, dan metode enzimatik telah dikembangkan untuk penentuan oksalat. Namun, metode instrumental ini mempunyai beberapa kelemahan seperti biaya tinggi, sensitivitas rendah dan selektivitas yang tidak memadai dibandingkan dengan teknik elektrokimia (Raof dkk., 2015).

Perkembangan sensor elektrokimia dalam beberapa tahun terakhir mendapatkan perhatian yang lebih. Sensor elektrokimia adalah perangkat yang memanfaatkan reaksi elektrokimia untuk mendeteksi dan mengukur konsentrasi analit tertentu dalam sampel (Skoog dkk., 2017). Sensor ini memanfaatkan teknik elektrokimia untuk mengukur konsentrasi analit target dengan memantau perubahan sifat listrik, seperti arus, potensial, atau impedansi pada antarmuka elektroda-elektrolit. Sensor elektrokimia banyak digunakan di berbagai bidang, termasuk pemantauan lingkungan, diagnostik medis, dan proses industri (Robert dkk., 2023). Penggunaan sensor elektrokimia tidak lepas dari pemilihan jenis dan material elektroda. Elektroda padat (seperti karbon, emas, platina) telah digunakan sebagai elektroda kerja karena kisaran potensial yang lebar, arus background rendah, murah, inert, cocok untuk berbagai sensor dan aplikasi deteksi (Zulfarida, 2019). Modifikasi elektroda kerja dikembangkan untuk meningkatkan kinerja dari elektroda. Modifikasi elektroda kerja dapat dilakukan

dengan memodifikasi permukaannya menggunakan polimer konduktif. Polimer konduktif berbentuk lapisan tipis (multi layer) sehingga sisi aktifnya lebih banyak yang menyebabkan signal analitiknya besar (Anugrah, 2020).

Tungsten trioksida (WO_3) merupakan salah satu material semikonduktor oksida logam yang diketahui memiliki sifat elektrokatalitik yang sangat baik sehingga dapat meningkatkan respon arus saat digunakan sebagai bahan modifikasi elektroda kerja (Malode dkk., 2022). Proses mobilisasi bahan modifikan pada permukaan elektroda kerja umumnya dilakukan dengan menambah zat pengikat berupa resin atau polimer. Pada penelitian ini digunakan nafion sebagai agen pengikat material WO_3 pada permukaan elektroda kerja. Kecanggihan nafion untuk fabrikasi elektroda termodifikasi akhir-akhir ini muncul karena memiliki konduktivitas listrik yang baik dan porsi partisi yang tinggi pada berbagai komposit redoks (Audrieux dkk., 2019).

Berdasarkan penjelasan di atas, maka pada penelitian ini dilakukan pembuatan elektroda kerja emas yang dimodifikasi dengan WO_3 dan nafion sebagai agen pengikat untuk deteksi ion oksalat. Nafion sebagai ion yang dapat dipertukarkan dan polimer biokompatibel digunakan sebagai bahan membran pengikat karena tahan terhadap serangan kimia oksidan kuat pada suhu tinggi dan WO_3 yang memiliki efek sinergitas dari sifat elektrokatalitik diharapkan dapat meningkatkan performa elektroda yang

mengarah pada peningkatan sensitivitas, batas deteksi dan selektivitas untuk mendeteksi ion oksalat.

1.2 Rumusan Masalah

Oksalat secara alami terdapat pada berbagai tumbuhan, hewan dan mikroorganisme. Jumlah senyawa oksalat yang melebihi ambang batas dalam tubuh manusia dapat berpengaruh terhadap kesehatan. Selain itu, senyawa oksalat dalam tubuh dapat bereaksi dengan ion logam dan membentuk garam oksalat yang lebih sulit larut dalam air. Metode elektrokimia merupakan metode alternatif untuk analisis ion oksalat dengan beberapa keunggulan yakni memiliki sensitivitas dan selektivitas yang baik serta analisis yang cepat dan sederhana. Oleh karena itu analisis ion oksalat yang akurat dan handal sangat penting untuk dilakukan. Dalam penelitian ini, elektroda kerja yang digunakan adalah elektroda emas yang dimodifikasi dengan komposit nafion/tungsten trioksida. Material WO_3 digunakan sebagai bahan modifikasi elektroda emas karena memiliki sifat elektrokatalitik yang sangat baik dan mampu meningkatkan performa elektroda secara signifikan. Nafion digunakan sebagai agen pengikat material modifikasi (WO_3) pada permukaan elektroda emas. Oleh karena itu penelitian ini akan dibuat elektroda emas yang dimodifikasi dengan Tungsten Trioksida dan nafion untuk penentuan

konsentrasi ion oksalat. Karakteristik elektrokimia oksalat dianalisis dengan teknik voltametri siklik dengan optimasi pH.

1.3 Batasan Masalah

Ruang lingkup penelitian terbatas pada karakterisasi elektrokimia dan kinerja dari elektroda emas yang dimodifikasi dengan nafion/tungsten trioksida dan elektroda emas tanpa modifikasi. Kinerja elektroda dibandingkan untuk penentuan ion oksalat. Parameter yang diuji adalah batas deteksi, sensitivitas, dan selektivitas dari elektroda.

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah membuat elektroda alternatif dari elektroda emas yang termodifikasi dengan nafion dan tungsten trioksida (WO_3) yang memiliki batas deteksi, sensitivitas dan selektivitas yang baik untuk deteksi ion oksalat.

1.5 Manfaat

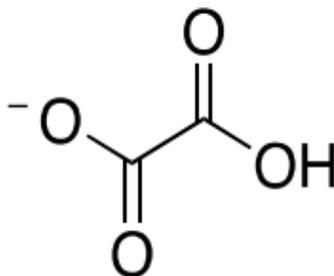
Penelitian ini diharapkan dapat berkontribusi dalam perkembangan ilmu sensor elektrokimia melalui pengembangan elektroda alternatif dengan kinerja yang baik untuk mendeteksi ion oksalat.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Ion Oksalat

Oksalat merupakan anion yang mempunyai rumus kimia $C_2O_4^{2-}$ yang merupakan produk metabolisme protein yang diekskresikan oleh ginjal. Oksalat dapat ditemukan di alam sebagai asam oksalat ($C_2H_2O_4$) atau membentuk garam dengan kation seperti Na^+ atau Ca^{2+} menjadi natrium oksalat ($Na_2C_2O_4$) atau kalsium oksalat (CaC_2O_4) (Zheng dkk., 2009). Pembentukan garam oksalat yang berlebihan dalam tubuh dapat menyebabkan beberapa masalah kesehatan seperti gagal ginjal, kekurangan vitamin, penyakit usus dan hiperoksaluria (Robert dkk., 2023). Indikasi awal adanya penyakit gagal ginjal adalah adanya garam kalsium oksalat dengan kadar 75-90% (Huynh dkk., 2022).



Gambar 2.1 Struktur Kimia Ion Oksalat (Silva dkk., 2023)

Mengingat kesehatan manusia, oksalat telah menjadi perhatian sejak lama efek antinutrisi dan potensi nefrotoksitasnya. Sebagai antinutrien, oksalat membatasi ketersediaan hayati beberapa nutrisi karena dapat mengikat mineral, sehingga mengurangnya penyerapan dan penggunaan (Petroski dan Minich., 2020). Oksalat larut yang berpotensi beracun dikirim ke ginjal dan dapat membentuk kristal kalsium oksalat sehingga dapat menyebabkan hiperoksaluria dan pembentukan batu ginjal yang juga dikenal sebagai nefrolitiasis atau urolitiasis (Hyunh dkk., 2022). Asupan cairan yang banyak merupakan hal yang paling penting ukuran diet untuk pencegahan pembentukan batu ginjal. Oleh karena itu, rekomendasi diet melibatkan peningkatan asupan cairan untuk memperoleh volume urin setidaknya 2,0–2,5 liter per 24 jam (Wang dkk., 2013).

Pada biokimia, oksalat juga merupakan inhibitor kompetitif dari enzim lactate dehidrogenase (LDH). Enzim LDH mengkatalis pembentukan asam laktat dari asam piruvat, yang merupakan produk akhir dari proses anaerobik dan mengoksidasi NADH menjadi NAD^+ dan H^+ . Pembentukan NAD^+ berperan penting pada kelanjutan metabolisme energi secara anaerobik melalui proses glikolisis. Inhibisi LDH oleh oksalat dalam menghambat metabolisme anaerobik menunjukkan adanya inhibisi pertumbuhan sel tumor dan kanker karena sel tumor cenderung lebih menyukai metabolisme anaerobik (Le dkk., 2010).

2.2 Elektrokimia

Elektrokimia adalah suatu ilmu yang menghubungkan reaksi kimia oksidasi reduksi dengan ilmu fisika tentang aliran muatan. Dalam kehidupan sehari-hari ilmu elektrokimia menyediakan secara praktis tentang penyimpanan energi. Sebagai contoh penyimpanan energi dalam aki dan konversi energi yang efisien dari sumber yang tersedia (seperti energi matahari dan energi kimia) menjadi bentuk-bentuk yang berguna untuk aplikasi teknologi.

2.2.1 Reaksi Reduksi Oksidasi (Redoks)

Oksidasi merupakan kehilangan satu atau lebih elektron yang dialami oleh atom, molekul atau ion, sedangkan reduksi adalah perolehan elektron yang dialami oleh suatu atom, molekul atau ion. Sehingga reaksi reduksi oksidasi merupakan reaksi yang mana proses oksidasi dan reduksi berlangsung secara bersamaan dalam satu reaksi. Hal ini terjadi karena dalam suatu reaksi kimia tidak ada elektron yang bebas, dimana ketika suatu spesi mengalami kehilangan elektron selalu disertai dengan perolehan elektron pada bagian yang lain. Sehingga reaksi redoks sering disebut sebagai reaksi transfer elektron. Reaksi yang sering melibatkan reaksi redoks terjadi dalam analisa titrimetri dan aplikasinya (Day dan Underwood, 2002).

Salah satu contoh dari reaksi reduksi oksidasi adalah reaksi antara ion besi (III) dan timah (II) dimana akan terbentuk besi (II) dan timah (IV) berdasarkan persamaan reaksi berikut ini :



Dalam reaksi tersebut ion logam besi (III) tereduksi menjadi ion logam besi (II) sedangkan ion logam timah (II) teroksidasi menjadi ion logam timah (IV). Proses yang terjadi dalam reaksi ini adalah ion logam timah (II) memberikan elektron-elektron kepada ion logam besi (III) yang artinya terjadi serah terima (transfer) elektron (Svehla, 1990).

2.2.2 Sel Elektrokimia

2.2.2.1 Sel Elektrolisis

Sel elektrolisis adalah sel yang menggunakan arus listrik untuk dapat berlangsungnya reaksi kimia. Dimana pada sel ini reaksi tidak berlangsung secara spontan tetapi melalui perbedaan potensial yang dipicu dari luar sistem (Riyanto, 2012). Penggunaan energi listrik yang dihasilkan oleh rangkaian luar bertujuan untuk melakukan reaksi kimia yang sebenarnya tidak dapat berlangsung (Oxtoby dkk., 2001). Anoda pada sel elektrolisis bertindak sebagai elektroda positif, sedangkan katoda bertindak sebagai elektroda negatif. Contoh penggunaan sel elektrolisis adalah sebagai berikut:

- 1) Elektrodeposisi yaitu pengendapan logam pada permukaan elektroda yang digunakan dalam pembuatan nanoteknologi,

electroplating, pencegahan korosi, perhiasan dan aksesoris mobil.

- 2) Elektroanalisis yaitu aplikasi sel elektrolisis untuk analisis pada reaksi kimia seperti polarografi, voltametri, potensiometri, *Linear Sweep Voltammetry* (LSV), *Cyclic Voltammetry* (CV), *Differential Pulse Voltammetry* (DPV), *Normal Pulse Voltammetry* (NPV), *Differential Normal Pulse Voltammetry* (DNPV), *Square Wave Voltammetry* (SWV), *Anodic Stripping Voltammetry* (ASV), *Cathodic Stripping Voltammetry* (CSV) dan *Voltammetry Stripping Adsorptif* (AdSV).
- 3) Elektrosintesis yaitu sintesis senyawa organik dan anorganik dengan cara elektrolisis. Dimana dengan menggunakan cara ini dapat mengatasi beberapa kelemahan sintesis dengan cara biasa yang dilakukan. Beberapa senyawa organik dapat disintesis dengan cara elektrosintesis antara lain asam asetat, adiponitril, tetra alikil plumbum dan tetrafluoro-p-xylene, sedangkan senyawa anorganik antara lain Ti, Al, Na, MnO₂ dan Cl₂.
- 4) Elektrodegradasi yaitu teknik penguraian limbah organik dan anorganik. Kelebihan dari cara ini yaitu lebih efisien dan hemat energi. Pada akhir proses hasil yang dihasilkan dari limbah organik berupa air dan gas CO₂, sedangkan pada limbah anorganik seperti logam-logam akan terendapkan pada

elektroda. Logam yang telah terendapkan pada elektroda kemudian dipisahkan dengan cara melarutkannya pada asam kuat dan diendapkan kembali sebagai logam murni.

Elektroda yang digunakan pada sel elektrolisis terdiri dari dua jenis yaitu (Riyanto, 2013):

- 1) Elektroda inert yaitu elektroda yang tidak ikut bereaksi baik sebagai katoda maupun anoda, sehingga yang mengalami reaksi redoks adalah elektrolit sebagai zat terlarut dan atau air sebagai pelarut. Contoh dari elektroda ini yaitu karbon, emas dan platina.
- 2) Elektroda tidak inert atau elektroda aktif yaitu elektroda yang ikut bereaksi terutama jika digunakan sebagai anoda dan mengalami oksidasi. Contoh dari elektroda ini ialah Fe, Al, Cu dan Zn.

2.2.3 Voltametri

2.2.3.1 Elektroda

Dalam analisis secara elektrokimia, khususnya menggunakan teknik voltametri biasanya menggunakan tiga jenis elektroda. Ketiga jenis elektroda ini merupakan komponen penting dalam proses analisis. Ketiga elektroda ini diantaranya elektroda kerja (working electrode/WE) yang biasanya menggunakan glassy carbon (C), platinum (Pt), perak (Ag) dan emas (Au). Elektroda pembanding (reference electrode/RE) yang

biasa digunakan Ag/AgCl 3 M dalam larutan KCl, Normal Hydrogen Electrode (NHE), Saturated Calomel Electrode (SCE) dan Ag/AgNO₃ (0,01 M asetonitril). Dan yang terakhir adalah elektroda bantu (counter electrode/CE) yang biasa digunakan kawat platinum dan glassy karbon (Riyanto, 2013).

Elektrokimia biasanya berkaitan dengan transfer muatan antara dua fase melalui antarmuka. Dalam skenario paling umum, transfer elektron terjadi melalui antarmuka yang dibuat antara konduktor elektronik (atau elektroda) dan larutan elektrolit. Namun, di cabang tertentu elektrokimia, transfer muatan juga mencakup pertukaran elektron. Misalnya, transfer ion melalui antarmuka antara dua larutan elektrolit yang tidak dapat bercampur menuju transfer ion melalui membran sel (Gulaboski dan Mirceski., 2024).

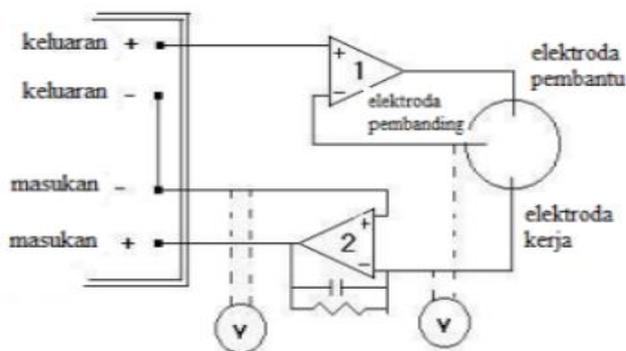
Elektroda kerja merupakan elektroda yang berfungsi sebagai tempat terjadinya reaksi kimia. Dalam hal ini reaksi oksidasi reduksi. Elektroda kerja akan melakukan kontak dengan analit sehingga menunjukkan adanya respon potensial dan memfasilitasi transfer elektron dari dan ke analit (Kounaves, 1987). Dalam pemelihan elektroda kerja harus dipertimbangkan tiga hal yaitu jenis bahan, morfologi permukaan dan desain elektroda. Oleh sebab itu, syarat logam yang dapat digunakan sebagai elektroda kerja adalah stabil, reaktif, konduktor yang baik dan sifat elektrokatalitik (Riyanto, 2012). Elektroda pembanding adalah

elektroda setengah sel yang nilai potensial reduksinya telah diketahui. Pada prinsipnya elektroda ini harus mengetahui potensial yang ada dengan mengukur potensial yang ada pada elektroda kerja (Kounaves, 1987). Ag/AgCl merupakan elektroda yang paling banyak digunakan sebagai elektroda pembanding. Namun elektroda ini mudah rusak karena pengeringan. Oleh sebab itu, cara untuk mengatasinya biasanya elektroda ini direndam didalam garam seperti 3 M NaCl atau 3 M KCl saat tidak digunakan (Riyanto, 2012).

Elektroda pembanding harus reversibel setengah-reaksi sesuai teori Nernstian, konstan dari waktu ke waktu, dan mudah untuk dirawat. Elektroda referensi yang paling umum digunakan untuk larutan berair adalah elektroda kalomel, dengan potensi ditentukan oleh reaksi $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 (\text{s}) + 2\text{e}^- = 2\text{HG} (\text{l}) + 2\text{Cl}^-$ dan perak/perak klorida elektroda (Ag / AgCl), dengan potensi ditentukan oleh reaksi $\text{AgCl} (\text{s}) + \text{e}^- = \text{Ag} (\text{s}) + \text{Cl}^-$. Elektroda ini tersedia secara komersial dalam berbagai ukuran dan bentuk (Settle, 1997).

Elektroda bantu dimana umumnya teknik voltametri reaksi analitis pada permukaan elektroda terjadi selama periode waktu yang sangat singkat dan jarang menghasilkan perubahan berarti dalam konsentrasi besar. Dengan demikian isolasi elektroda counter dari sampel biasanya tidak diperlukan. Paling sering elektroda counter terdiri dari kawat Pt tipis, meskipun Au dan kadang-kadang grafit juga telah digunakan. Elektroda kerja dapat

berasal dari berbagai bahan, mulai dari Hg kecil sampai ke Pt berbentuk datar. Bahan elektroda lain yang umum digunakan adalah emas, platinum dan karbon kaca (Settle, 1997).



Gambar 2.2 Skema kerja Elektroda (Bard, dkk., 2021)

2.2.3.2 Voltametri Siklik

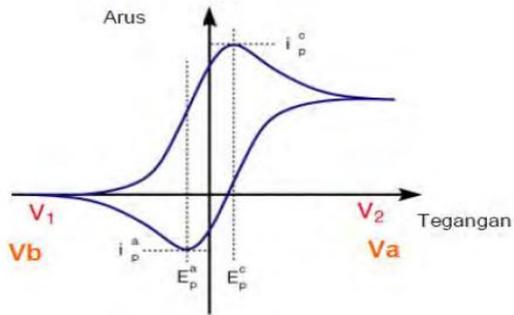
Voltametri siklik merupakan salah satu jenis voltametri yang banyak digunakan untuk mengetahui atau mendapatkan informasi tentang reaksi elektrokimia melalui voltamogram yang dihasilkan (Lund dan Hummerich, 2001). Dalam voltametri siklik, terdapat dua teknik pendekatan yang digunakan yaitu scan satu siklik yang hanya merekam satu grafik saja. Teknik ini akan mendapatkan voltamogram dengan konsentrasi yang asli. Teknik yang kedua adalah dengan melakukan banyak kali scan (lebih dari

satu siklus) untuk mendapatkan beberapa grafik. Teknik ini biasanya digunakan dengan tujuan untuk mengetahui kestabilan dari elektroda yang digunakan. Kestabilan ditunjukkan dari perubahan grafik yang ditunjukkan ketika dilakukan scan berulang-ulang (Riyanto, 2013).

Dalam voltametri siklik, berdasarkan voltamogram yang dihasilkan, terdapat tiga sistem yang sering ditemukan yang diantaranya adalah sistem dapat berbalik (*reversible system*). Sistem ini biasanya ditunjukkan ketika puncak oksidasi dan puncak reduksi muncul pada potensial yang tidak jauh berbeda bahkan sama. Sistem yang kedua adalah sistem quasi dapat berbalik (*quasireversible system*). Sistem ini ditunjukkan pada voltamogram yang puncak reduksinya bergerak pada potensial negatif, sedangkan puncak oksidasinya bergerak pada potensial positif. Sehingga rentang potensial puncak oksidasi dan puncak reduksi relatif berjauhan. Dan sistem yang terakhir adalah sistem tidak dapat berbalik (*irreversible system*) (Riyanto, 2013). Voltamogram yang ditunjukkan pada sistem ini biasanya tidak terdapat puncak reduksi. Hal ini terjadi karena adanya proses perpindahan elektron yang begitu cepat, sehingga belum sempat mengalami reduksi, elektron senyawa tersebut telah berpindah (Riyanto, 2013).

Voltametri siklis sangat bermanfaat untuk mendiagnosis mekanisme reaksi dan untuk mempelajari spesies reaktif dalam

bilangan oksidasi yang tidak biasa. Dalam voltametri siklik, microelectrode yang digunakan sebagai elektroda kerja. Potensi tersebut meningkat secara linear dan melalui pengukuran arus. Luas elektroda kerja dan tingkat di mana analit dapat berdifusi ke permukaan elektroda membatasi arus. Sebuah voltamogram siklik dari reversibel reaksi oksidasi-reduksi khas dimana terdapat puncak arus katoda dan anoda ditunjukkan diagram pada Gambar 2.3 (Andrienko, 2008). Biasanya, perekam XY atau data komputer sistem digunakan untuk melacak tegangan pada sumbu waktu sehingga arus balik muncul di bawah puncak yang diperoleh dalam sapuan ke depan, tetapi dengan polaritas yang berlawanan. Bentuk gelombang pada tingkat pemindaian yang berbeda digunakan untuk tujuan diagnostik. Zat umumnya diperiksa pada konsentrasi sekitar level millimolar, dan potensi elektroda di mana spesies mengalami reduksi dan oksidasi dapat dengan cepat ditentukan (Robinson dkk., 2004).



Gambar 2.3 Kurva voltammogram dari elektroda reversibel, memiliki puncak arus katoda dan puncak arus anoda (Andrienko, 2008).

2.3 Material Modifikan Elektroda

Modifikasi material elektroda merupakan salah satu komponen utama elemen sensing dari sensor elektrokimia yang dapat meningkatkan respon sinyal pada permukaan elektroda secara signifikan, mengurangi overpotensial, memperluas rentang deteksi, serta meningkatkan sensitivitas dan selektivitas deteksi (Mao dkk., 2018). WO_3 merupakan material semikonduktor oksida logam yang memiliki spesifisitas energi yang tinggi, stabil pada berbagai rentang pH, dan memiliki *binding sites* di permukaan elektroaktif. Oleh karena itu, WO_3 merupakan material modifikator elektroda yang ideal untuk aplikasi elektrokimia (Ahmad dan Kim, 2022).

Nafion merupakan salah satu material elektroda yang dapat berfungsi sebagai *supporting* material semikonduktor untuk meningkatkan performa kerja sensor yang disebabkan oleh efek sinergitas dari sifat kedua material (Camargo dkk., 2021). Selain itu, proses mobilisasi bahan modifikan pada permukaan elektroda kerja umumnya dilakukan dengan menambah zat pengikat berupa resin atau polimer (Audrioux dkk., 2019).

Penggabungan material elektroda performa sensor elektrokimia sebagai bahan modifikan terbukti mampu untuk mendeteksi beberapa analit, diantaranya amitrole (flagger dkk., 2020), triclosan (Malode dkk., 2022), dan theophilin (Rezvani dan Soleymanpour, 2019).

2.3.1 Tungsten Trioksida (WO_3)

Tungsten (W) merupakan unsur yang terletak di golongan VI B dalam sistem periodik unsur bersama dengan molibdenum dan kromium. Tungsten tidak teroksidasi di udara pada temperatur ruang dan memiliki ketahanan tinggi terhadap asam. Sifat kimia tungsten hampir mirip dengan molybdenum. Persenyawaan tungsten antara lain tungsten oksida, tungsten trioksida, asam tungstic, sodium tungstate, ammonium paratungstate, tungsten karbida, dan ditungsten karbida (Leffler dan Kazantziz, 2015).

Tungsten banyak digunakan di bidang industri, Kesehatan dan medis. Oleh karena itu, persebaran tungsten ke lingkungan

juga mengalami peningkatan. Tungsten merupakan logam yang bernilai karena memiliki titik leleh tinggi, ketahanan pada temperature tinggi, dan konduktivitas listrik dan panas yang baik (Leffler dan Kazantziz, 2015).

Bentuk oksida logam tungsten yang berwarna kuning telah dikenal oleh para ilmuwan sebelum penemuan logam tungsten pada tahun 1783 oleh de Elhuyar bersaudara melalui terbentuknya spesi hidrat ($WO_3 \cdot H_2O$) dari proses asidifikasi larutan berair yang mengandung tungsten. Spesi ini diberi nama asam tungstat oleh ahli kimia dari swedia bernama Carl Wilhelm Scheele (Weil dan Schubert, 2013). Terdapat dua bentuk oksida sederhana dari logam tungsten yang diketahui, yaitu WO_2 dan WO_3 (Patnaik, 2003).

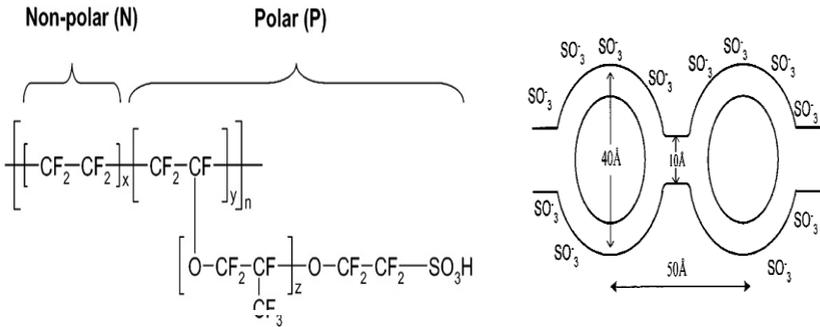
Diantara bentuk oksida yang lain, senyawa trioksida dari tungsten (WO_3) adalah bentuk oksida yang paling stabil dan merupakan produk akhir dari pemanasan tungsten dengan oksigen (Patnaik, 2003). Tungsten trioksida memiliki titik leleh sebesar $1473^\circ C$. Senyawa ini tidak larut dalam air, tetapi dapat larut dengan baik dalam larutan basa kuat (Lassner dkk., 2000). Tungsten trioksida (WO_3) adalah fotokatalisis yang menjanjikan dibawah iradiasi cahaya tampak (Visible light) karena memiliki celah pita yang kecil (2,7-2,8 eV). Tungsten trioksida (WO_3) merupakan bahan semikonduktor tipe-n dengan energi gap $\sim 2,7-2,8$ eV sehingga peka terhadap cahaya tampak dan memiliki fotoabsorpsi cahaya tampak yang lebih baik (Syam dkk., 2014).

Tungsten trioksida (WO_3) menunjukkan struktur polimorf dan transisi fasa yang terjadi pada temperatur berbeda selama pemanasan atau pendinginan. Fasa paling stabil yang umum ditemukan pada temperature ruang adalah monoklinik. Fasa ini terjadi pada rentang temperatur 17-330°C. Apabila dipanaskan diatas 330°C fase monoklinik terkonversi menjadi fasa orthorombik yang stabil hingga 740°C dan pada suhu diatas 740°C akan terkonversi menjadi fasa tetragonal (Mardare dan Hassel, 2019). Tungsten trioksida (WO_3) merupakan semikonduktor tipe-n dengan ukuran celah pita lebar (2,4-3,6 eV) yang menjanjikan untuk aplikasi elektrokimia karena memiliki redoks yang baik serta stabil dalam kondisi oksidatif dan asam (Jing dkk., 2017).

2.3.2 Nafion

Nafion adalah polimer ionik yang sering digunakan dalam aplikasi elektrokimia yang sering digunakan sebagai membran dalam sel bahan bakar dan memiliki konduktivitas ion yang tinggi. Nafion adalah kopolimer dari tetrafluoroetilena (TFE) dan sulfonat perfluoro vinil eter. Nafion juga digunakan dalam berbagai aplikasi elektrokimia karena stabilitas kimia dan termalnya yang luar biasa (Buie dkk., 2006).

Struktur kimia membran Nafion ($C_7HF_{13}O_5S.C_2F_4$) ditunjukkan pada Gambar 2.4 (Daiko dkk., 2005).



Gambar 2.4 Struktur Membran Kimia dan Kluster Nafion

Nafion adalah polyelectrolyte yang terdiri dari segmen tetrafluoroethylene (CF_2-CF_2) (TFE) yang merupakan rantai utama polimer dan perfluorosulfonic vinyl ether (PSVE) ($CF_2-CF(OCF_2-CF(CF_3)-CF_2-CF_2-SO_3H)$) sebagai rantai samping. Rantai utama bersifat tidak polar atau hidrofobik merupakan senyawa fluorokarbon yang memberikan sifat kekuatan mekanik dan ketahanan termal terhadap nafion. Rantai strukturmikro membran nafion terdiri dari kristal dan ionik (Daiko dkk., 2005).

Kumpulan ionik adalah gugus SO_3H yang dikelilingi oleh molekul air primer. Beberapa kumpulan ionik akan dihubungkan oleh saluran yang sempit dengan ukuran 4 nm hingga 10 nm dan membentuk satu kluster. Antara satu kluster dan kluster yang

lainnya dihubungkan oleh saluran sempit yang berukuran 1 nm (Buie dkk., 2006).

Ukuran gugus ionik dan saluran penghubung tergantung jumlah air yang ada di dalam membran. Semakin banyak air maka ukuran saluran makin besar dan sebaliknya, dimana makin kecil kandungan air maka ukuran saluran makin kecil (Ramani dkk., 2005). Molekul air yang ada di dalam membran dapat memisahkan proton (H^+) dari gugus sulfonat (SO_3H) menyebabkan medan listrik yang dapat memisahkan H^+ dari ikatannya dengan gugus SO_3^- . Menghasilkan proton yang bergerak (mobile) (Ramani dkk., 2005). Hidrasi membran nafion menyebabkan sifat menghantarkan proton melalui molekul air dalam bentuk ion hidronium (H_3O^+) dan ion oxonium ($H_2O_5^+$) (Buie dkk., 2006).

Air yang mengisi pori-pori di dalam polimer nafion dikenal sebagai air primer, dimana air tersebut mengelilingi bagian hidrofilik. Air primer terdiri dari tiga molekul air untuk setiap satu gugus sulfonat. Apabila jumlah bagian primer sudah dipenuhi, selebihnya mengisi ruangan di antara rantai induk dan rantai samping dalam pori-pori yang berukuran 4 nm hingga 10 nm. Air yang mengisi pori-pori ini disebut air sekunder (Buie dkk., 2006).

Jika kandungan air dalam membran mencukupi untuk hidrasi primer maka kecepatan perpindahan proton melalui membran adalah sama dengan kecepatan difusi proton melalui molekul air. Artinya konduktivitas proton sebanding dengan

kandungan molekul air di dalam membran. Oleh karena itu semakin tinggi kandungan air makin tinggi pula konduktivitas proton dan begitu juga sebaliknya. Melihat kandungan air di dalam membran sangat menentukan konduktivitas proton, maka pengendalian air di dalam sel hidrogen memerlukan perhatian yang khusus karena air dihasilkan secara kontinyu oleh reaksi di katoda (Buie dkk., 2006).

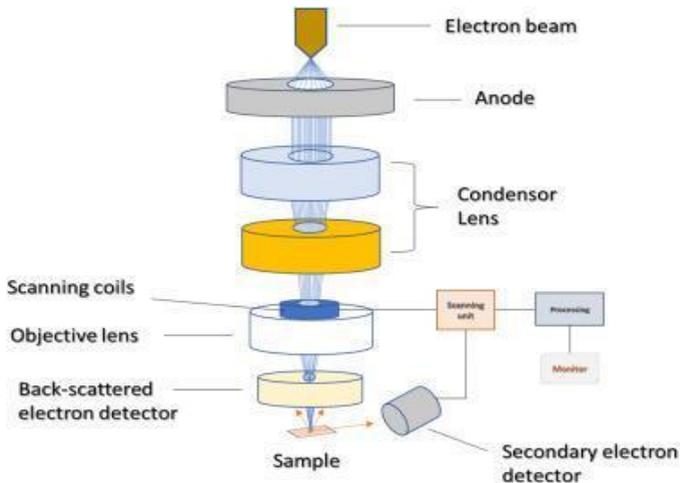
Meningkatnya popularitas nafion untuk pembuatan elektroda yang dimodifikasi dalam beberapa tahun terakhir muncul dari kemudahan fabrikasi, konduktivitas listrik yang baik dan partisi tinggi koefisien banyak senyawa redoks di nafion (Atta dkk., 2011).

2.4 Karakterisasi

2.4.1 FE-SEM

FE-SEM (*Field Emmission Scanning Electron Microscopy*) merupakan teknologi canggih yang digunakan untuk menangkap gambar struktur mikro material. FE-SEM biasanya dilakukan dalam ruang hampa tinggi karena molekul gas cenderung mengganggu berkas elektron dan elektron sekunder dan hamburan balik yang dipancarkan digunakan untuk pencitraan (Jaya, 2020). Prinsip dasar FE-SEM mirip dengan SEM (*scanning electron microscopy*), namun terdapat perbedaan dalam hal sumber elektron dan optik. Pada instrumen FE-SEM, elektron dipancarkan dari sumber emisi medan listrik, yaitu tip yang umumnya terbuat

dari tungsten. Sinar elektron kemudian difokuskan dan dipercepat menuju sampel menggunakan lensa elektromagnetik. Saat sinar elektron berinteraksi dengan permukaan sampel, dihasilkan elektron sekunder, elektron pantulan, dan karakteristik sinar-X. Sinyal-sinyal ini dikumpulkan oleh detektor dan diproses untuk menghasilkan gambar permukaan sampel (Leong dkk., 2018).



Gambar 2.5 Representasi skema FE-SEM (Ali., 2020).

Dalam metode FE-SEM, elektron dihasilkan dengan meletakkan filamen pada gradien potensial listrik tinggi untuk menghasilkan elektron. Kawat tungsten (W) biasanya digunakan untuk menghasilkan elektron. Teknik ini tidak menggunakan panas sehingga disebut juga dengan istilah emitor medan katoda dingin. Salah satu metode terbaik untuk mengungkap struktur permukaan,

morfologi dan komposisi sampel adalah dengan menggunakan berkas elektron yang difokuskan pada sampel dan berkas yang diperoleh setelah interaksi elektron sampel. Berkas elektron ini berisi semua informasi tentang komposisi kimia, morfologi (tekstur), dan struktur kristal, serta orientasi material (Kumar dkk., 2023).

Analisis FE-SEM dapat memberi beberapa informasi tentang permukaan sampel. FE-SEM dapat memberikan gambar dengan resolusi tinggi dari morfologi permukaan sampel yang memungkinkan para peneliti untuk mengamati detail halus pada perbesaran yang sangat tinggi. Informasi ini dapat digunakan untuk mempelajari bentuk, ukuran, tekstur, serta ketidakberaturan atau cacat permukaan sampel. Informasi topografi sampel dengan instrumen FE-SEM diperoleh dengan mengukur jumlah elektron yang tersebar kembali dari permukaan sampel. FE-SEM dapat menghasilkan peta topografi yang menunjukkan variasi ketinggian dan kedalaman sampel. Selain itu, FE-SEM dengan detektor EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) mengidentifikasi unsur yang ada pada sampel dan distribusinya di seluruh permukaan. Informasi ini dapat digunakan untuk mempelajari komposisi kimia bahan, pembentukan senyawa baru, distribusi zat pencemar atau kontaminan (Abd Mutalib dkk., 2017).

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah peralatan gelas, mikro pipet, kaca arloji, botol timbang, sendok pengaduk, neraca analitik (ohauss Pioneer PA), botol semprot, corong kaca, sonikator, jangka sorong, pengaduk magnetik, potensiostat model PGSTAT 100 N (Autolab Metrohm) dengan software NOVA 2.1.3, oven (Thermoscientific FREAS 605), furnace, sonikator, pH meter, FE-SEM (Hitachi SU 8220).

3.2 Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah logam tungsten dengan ukuran diameter 1 mm dan panjang 15 cm, H₂O₂ 30% (merck), aqua DM (Bratachem), nafion 5% (MJ Chemical), asam oksalat (Merck), KCl (Merck), KOH (Merck), HCl 37%, larutan standar NH₄, larutan standar Zn, Larutan standard Pb, dan larutan standar asam askorbat dengan konsentasi 1000 mg/L (Merck), kertas saring, Elektroda kawat emas dengan ukuran diameter 1mm dan panjang 5 cm (99,999%, Tanaka Kikinzoku Kogyo, Japan), kabel shrinkage, etanol, kertas amplas silikon grade 1200, dan kertas indikator pH.

3.3 Prosedur

3.2.1. Sintesis WO₃

Dua Logam tungsten dipatahkan menjadi beberapa bagian lalu dilarutkan ke dalam 100 ml larutan peroksida 60% kemudian didiamkan selama 24 jam. Setelah semua logam larut, ditambahkan sebanyak 10 mL larutan HCl 1 M ke dalam larutan logam sambil diaduk dengan pengaduk magnetik pada suhu 60°C selama 2 jam hingga terjadi perubahan warna larutan dari transparan menjadi kuning cerah. Larutan didiamkan kembali selama 24 jam hingga terbentuk endapan. Endapan yang terbentuk dipisahkan lalu dicuci dengan campuran aqua DM-ethanol (1:1) secara berulang, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 100°C selama 6 jam dan dilanjutkan dengan kalsinasi pada suhu 550°C selama 2 jam. Produk akhir yang diperoleh selanjutnya dikarakterisasi dengan FE-SEM (Sari, 2024).

3.2.2. Preparasi Bahan Modifikan WO₃/Nafion

Bahan modifikan elektroda dibuat dengan mencampurkan WO₃ (0,5 g), nafion (10 µL) dan etanol (100 µL) ke dalam cawan petri lalu dicampur hingga merata. Selanjutnya, campuran disonikasi selama 10 menit untuk menghomogenkan campuran. Komposit WO₃/Nafion siap digunakan untuk bahan modifikasi elektroda (Jing dkk., 2017).

3.2.3. Preparasi Elektroda Emas

Emas yang digunakan sebagai elektroda adalah emas yang berbentuk kawat dengan diameter 1 mm dan panjangnya 5 cm. Elektroda tersebut kemudian dicuci dengan campuran etanol-aqua DM (1:1) lalu dikeringkan. Elektroda yang telah dikeringkan dimasukkan ke dalam kabel shrinkage dengan menyisakan bagian kawat sepanjang 1 cm dari ujung atas dan bawah kawat. Setelah itu elektroda dicuci dalam sonikator selama 20 menit pada suhu 50°C lalu dikeringkan (Hutapea, 2015).

3.2.4. Preparasi Elektroda Emas Termodifikasi WO₃/Nafion

Pembuatan elektroda emas termodifikasi komposit nafion/WO₃ dibuat dengan mengaplikasikan komposit nafion/WO₃ pada permukaan elektroda emas yang tidak tertutup kabel shrinkage (diameter 1 mm, panjang 1 cm) dengan teknik dip immersion. Sebagai pembanding, dibuat juga elektroda emas tanpa nafion/WO₃ dengan teknik yang sama. Elektroda emas yang telah dimodifikasi dikeringkan pada suhu ruang selama 24 jam (Abbas dan Amin, 2022).

3.2.5. Penentuan Fungsi WO₃/Nafion sebagai Modifikan

Elektroda

Elektroda emas yang telah dimodifikasi yaitu elektroda Au/Nafion/ WO₃ serta Au tanpa modifikasi diuji terhadap larutan ion oksalat dalam larutan 0,1 M. Pengujian dilakukan secara voltametri siklik dengan potensiostat sistem tiga elektroda, yaitu elektroda hasil fabrikasi sebagai elektroda kerja, Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding, dan Pt sebagai elektroda bantu. Uji perbandingan elektroda dilakukan berdasar respon arus yang diberikan terhadap larutan oksalat 100 mg/L pada rentang potensial -1,0 sampai +1,0 V dengan laju pindai 100 mV/s (Anbumann dkk., 2021; Li dkk., 2020).

3.2.6. Penentuan pH Optimum

Elektroda kerja dimasukkan ke dalam sel voltametri yang berisi 50 ml larutan oksalat 100 mg/L dengan variasi pH 5, 7, dan 12 dilanjutkan dengan pengukuran arus dengan teknik voltametri siklik pada rentang potensial -1,0 sampai +1,0 V dengan laju pindai 100 mV/s. Hasil voltammogram dibandingkan untuk mendapatkan kondisi pH optimum (Hutapea, 2015).

3.2.7. Penentuan Daerah Konsentrasi Linier

Penentuan daerah konsentrasi linear diamati dengan teknik voltametri siklik dengan mengukur arus larutan oksalat pada rentang konsentrasi 10 hingga 50 mg/L dalam larutan 0,1M buffer pH 12 dengan teknik voltametri siklik pada rentang potensial -1,0 sampai +1,0 V dengan laju pindai 100 mV/s. Kurva respon antara arus dan konsentrasi dibuat berdasar hasil voltamogram yang diperoleh. Nilai sensitivitas dan limit deteksi dapat ditentukan dari perhitungan berdasar persamaan garis kurva yang diperoleh (Ahmad dan Kim, 2022).

3.2.8 Uji Selektivitas Elektroda

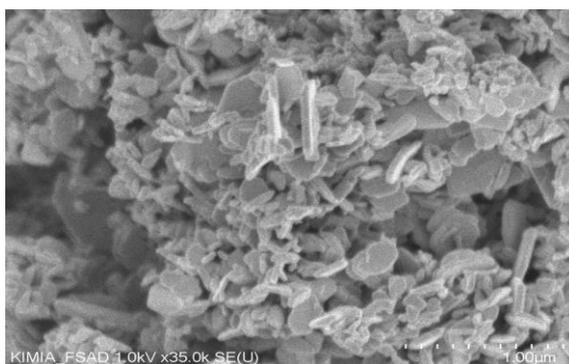
Pengujian ini dilakukan untuk menguji apakah elektroda yang dimodifikasi selektif terhadap nitrit dengan adanya interferensi tertentu. Pengujian dilakukan dengan teknik voltametri siklik, dimana senyawa-senyawa interferensi yang ditambahkan dalam pengujian oksalat antara lain Zn^{2+} , Pb^{2+} , NH_4^+ , asam askorbat dan oksalat. Sebanyak 50 mg/L ion-ion interferen ditambahkan ke dalam 100 mg/L ion oksalat dalam larutan buffer pH 12 pada rentang potensial -1,0 sampai +1,0 V dengan laju pindai 100 mV/s (Hutapea, 2015).

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Karakterisasi Material WO₃

Karakterisasi yang pertama adalah karakterisasi material WO₃ menggunakan FE-SEM. Pada penelitian ini, WO₃ digunakan sebagai bahan modifikan dengan tujuan meningkatkan kemampuan elektroda kerja untuk deteksi ion oksalat.



Gambar 4.1 Citra FE-SEM WO₃ hasil sintesis

Gambar 4.1 menunjukkan hasil analisis FE-SEM dari material WO₃ hasil sintesis yang menunjukkan bahwa material hasil sintesis berbentuk lempengan dengan diameter sekitar 180-625 nm dan ketebalan sekitar 30-80 nm. Tungsten trioksida (WO₃) merupakan semikonduktor tipe-n dengan ukuran celah pita lebar

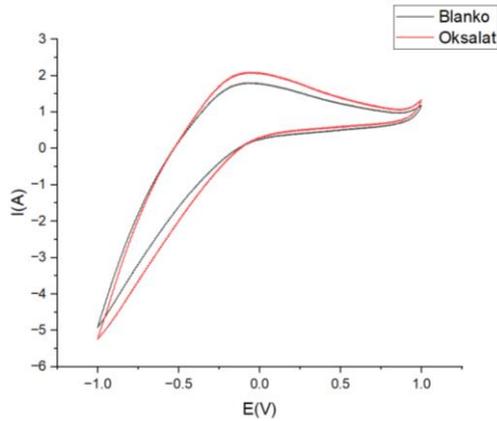
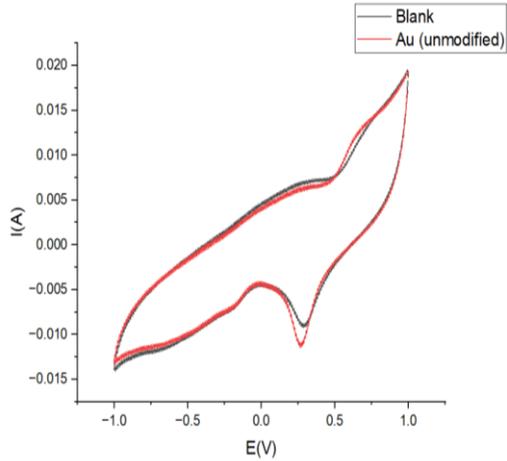
(2,4-3,6 eV) yang menjanjikan untuk aplikasi elektrokimia karena memiliki redoks yang baik serta stabil dalam kondisi oksidatif dan asam (Jing dkk., 2017). Selain itu, material ini juga memiliki rasio permukaan volume yang tinggi, biokompatibilitas yang baik, tidak beracun, dan kemampuan transfer muatan yang sangat baik sehingga digunakan secara luas di bidang bio sensor, sensor gas, fotokatalitik, sel surya dan aplikasi voltametri (Anbumann dkk., 2021).

4.2 Pengujian Elektrokimia

4.2.1 Pengaruh Modifikasi Elektroda

Pengujian untuk mengetahui respon elektrokimia ion oksalat pada elektroda dimodifikasi dan elektroda tanpa modifikasi. Semua pengukuran dilakukan dalam larutan elektrolit KCl yang mengandung 100 mg/L ion oksalat. Hasil Pengukuran ditunjukkan oleh voltammogram pada Gambar 4.2

Pengujian ini dilakukan untuk melihat respon elektroda kerja terhadap emulsi target. Elektroda Au/Nafion/ WO_3 dengan larutan oksalat dan blanko (Gambar 4.2) tidak menunjukkan puncak arus yang signifikan setelah dilakukan pengukuran dalam larutan standar oksalat pada kisaran potensial dari -1,0 V hingga +1V, hal ini menunjukkan bahwa transfer elektron pada permukaan elektroda sangat lambat.



Gambar 4.2 Voltammogram elektroda Au tanpa modifikasi dan voltammogram modifikasi elektrod Au/Nafion/ WO_3 terhadap larutan standar oksalat 100 mg/L scan rate 100 mV/s pada potensial -1,0 hingga +1,0V

4.2.2 Penentuan pH Optimum

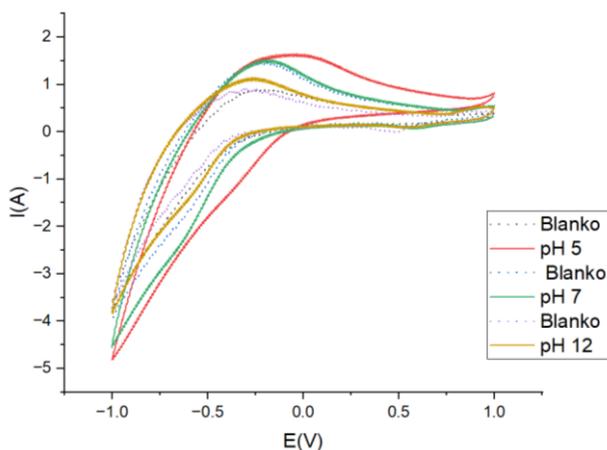
Studi optimasi pengaruh pH pada kinerja elektroda Au/Nafion/WO₃ dilakukan dengan metode voltametri siklik pada rentang potensial -1,0 hingga +1,1V dan laju pindai 100 mV/s yang melibatkan 3 kondisi pH larutan elektrolit (5,7 dan 12) dalam larutan oksalat dengan konsentrasi 100 mg/L. Pada pH 5 menggunakan larutan elektrolit KCl + HCl, pada pH 7 menggunakan larutan elektrolit KCl dan pada pH 12 menggunakan larutan elektrolit KCl + KOH.

Gambar 4.3 menunjukkan voltammogram efek pengaruh berbagai pH pada pengujian oksalat dengan elektroda Au/Nafion/WO₃. Pada kondisi asam (pH 5, merah), voltammogram menunjukkan peningkatan sinyal paling tinggi namun setelah pengukuran elektroda rusak parah. Jadi elektroda tidak bisa digunakan lagi dan tidak bisa memilih optimasi pH pada kondisi ini. Menurut Kesavan dkk (2019), Asam oksalat mengalami oksidasi secara elektrokimia melalui mekanisme Kolbe dimana anion oksalat mengalami dekarboksilasi dan membentuk CO₂. Mekanisme Kolbe pada asam oksalat sebagai berikut:



Berdasarkan mekanisme tersebut asam oksalat melepaskan H⁺ ke dalam larutan yang dapat mempengaruhi pH larutan. Sehingga untuk menjaga pH agar tetap stabil saat melakukan pengukuran maka digunakan pH asam (Kesavan dkk., 2019).

Pada kondisi netral (pH 7, hijau), voltammogram menunjukkan tidak ada perbedaan signifikan antara pengukuran blanko dan oksalat. Artinya elektroda tidak sensitif terhadap oksalat pada kondisi ini. Selain itu, berbeda pada kondisi basa (pH 12, kuning), voltammogram menunjukkan perbedaan signifikan antara blanko dan oksalat. Namun kondisi elektrodanya tetap stabil. Oleh karena itu, pH 12 dipilih sebagai nilai pH optimum untuk pengukuran selanjutnya.

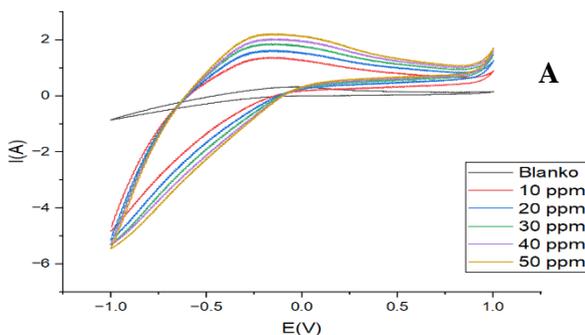


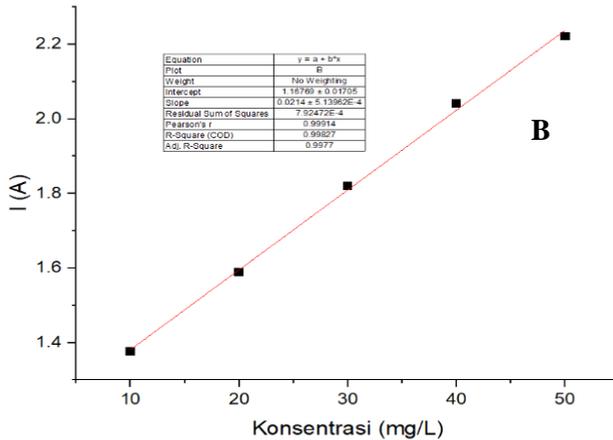
Gambar 4.3 Voltammogram optimasi pH elektroda Au/Nafion/ WO_3 terhadap larutan standar oksalat 100 mg/L dalam 0,1 M larutan buffer berbagai pH (5,7 dan 12) pada -1,0 hingga +1,0V scan rate 100 mV/s.

4.2.3 Daerah Konsentrasi Linier, LoD dan Sensitivitas

Pengukuran ini dilakukan untuk mengamati respon elektrokimia dari berbagai konsentrasi oksalat pada elektroda Au/Nafion/WO₃. Performa elektroda diuji dengan teknik voltametri siklik dalam larutan 0,1 M buffer pH 12 dengan kisaran konsentrasi oksalat 10 mg/L hingga 50 mg/L pada rentang potensial -1,0 hingga +1,0V dan laju pindai 100 mV/s.

Voltammogram pada Gambar 4.4 (A) menunjukkan adanya puncak oksidasi yang muncul pada potensial -0,1336V yang menunjukkan bahwa elektroda emas memiliki kemampuan katalitik. Kemampuan elektroda emas untuk merespon oksalat terkait dengan keunggulannya sebagai elektroda padat yang memiliki potensi anoda yang besar dan transfer elektron kinetik yang baik (Song dkk., 2017). Voltammogram yang ditampilkan menunjukkan penambahan respons arus anodik dengan meningkatnya konsentrasi oksalat.





Gambar 4.4 Voltammogram siklik oksalat pada berbagai konsentrasi (0,10,20,30,40 dan 50 mg/L) dalam 0,1 M buffer pH 12 dengan laju pindai 100 mV/s menggunakan elektroda Au/Nafion/WO₃ (A) dan kurva kalibrasi ion oksalat (B).

Gambar 4.4 (B) menunjukkan bahwa hubungan konsentrasi ion oksalat dan respon arus anodik adalah linear. Hubungan linier ini menunjukkan bahwa elektroda Au/Nafion/WO₃ menunjukkan rentang respon linier yang baik untuk deteksi oksalat. Persamaan regresi kurva kalibrasi dinyatakan sebagai $y = 0.0214x + 1,1677$ dengan nilai koefisien korelasi (R^2) adalah 0.9977.

Tabel 4.1 Arus Pengukuran Oksalat dengan Metode Voltammetri Siklik dalam sepuluh kali pengukuran

Pengukuran ke-	Arus (A)
1	0.341
2	0.348
3	0.330
4	0.313
5	0.311
6	0.311
7	0.301
8	0.300
9	0.290
10	0.281
Rata-rata	0.3126
Standar deviasi	0.021526

Dari kurva linear terhadap konsentrasi diperoleh persamaan $y = 0.0214x + 1.1677$ dengan nilai R^2 sebesar 0.9977

Nilai batas deteksi (LoD) dan sensitivitas dihitung berdasar persamaan (4.1) dan (4.2) masing-masing sebesar 3,107 mg/L dan $0,0056 \text{ A L mg}^{-1}\text{cm}^{-2}$.

Peningkatan linier dalam respon arus dengan peningkatan konsentrasi oksalat seperti yang diamati pada Gambar 4.5B menunjukkan korelasi langsung antara respon elektrokimia dan konsentrasi oksalat. Batas deteksi (LoD) yang dihasilkan adalah 3,107 mg/L berdasarkan $3SD/k$ (Chen & Zheng, 2021), di mana SD adalah standar deviasi yang dihitung dari blanko (sepuluh pengulangan) yang dapat dilihat pada Tabel 4.1 dan k adalah sensitivitas analitik yang diwakili dengan kemiringan plot kalibrasi.

$$\begin{aligned} \text{Batas deteksi (LoD)} &= \frac{3SD}{k} & (4.1) \\ &= \frac{3 \times 0,021526}{0,0214} \\ &= 3,107 \text{ mg L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Sensitivitas} &= \frac{k}{A} & (4.2) \\ &= \frac{0,0214}{3,7994} \\ &= 0,0056 \text{ A L mg}^{-1}\text{mm}^{-2} \end{aligned}$$

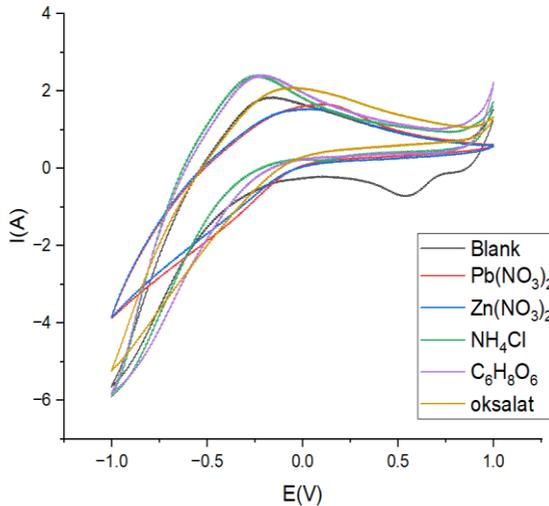
Sehingga dapat disimpulkan bahwa respon sensitivitas elektroda emas termodifikasi Nafion/ WO_3 terhadap ion oksalat adalah sebesar $0,0056 \text{ A L mg}^{-1}\text{mm}^{-2}$ dengan limit deteksi atau *Limit of Detection* (LoD) sebesar $3,107 \text{ mg L}^{-1}$.

Tabel 4.2 Perbandingan Batas Deteksi Beberapa Elektroda Dalam Deteksi Oksalat

Elektroda	Metode	LoD (mg/L)	Referensi
Graphene/Ag nanorods/GCE	Voltametri	0,04 mg/L	(Nagarajan dkk., 2019)
Ag-Nps/N-GO/GCE	Amperometri	0,2 mg/L	(Zafar dkk., 2022)
Graphite/Ag/AgCl nanocomposite	DPV	3,7 mg/L	(Alizadeh dkk., 2019)
Au/Nafion/WO ₃	Voltametri	3,107 mg/L	Penelitian ini

4.2.4 Uji Interferensi

Penentuan selektivitas elektroda Au/Nafion/WO₃ dalam penentuan ion oksalat merupakan hal yang signifikan dengan adanya gangguan yang mengandung matriks kompleks dan beragam seperti ion-ion Zn²⁺, Pb²⁺, NH₄⁺, dan asam askorbat. Pengujian ini dilakukan dengan teknik voltametri siklik dalam 0,1 M buffer pH 12 pada rentang potensial -1,0 hingga +1,0V dan laju pindai 100 mV/s.



Gambar 4.5 Voltammogram siklik oksalat pada berbagai interferensi dalam 0,1 M buffer pH 12 dengan laju pindai 100 mV/s menggunakan elektroda Au/Nafion/WO₃

Voltammogram pada Gambar 4.5 hasilnya menunjukkan bahwa potensi oksidasi oksalat mempunyai potensi yang berbeda terhadap gangguan. Kurangnya interferensi menunjukkan bahwa reaksi elektrokimia yang terlibat pada elektroda Au/Nafion/WO₃ tidak terpengaruh secara signifikan oleh adanya zat pengganggu yang diuji. Dengan demikian, elektroda Au/Nafion/WO₃ dapat dikatakan bahwa elektroda memiliki selektivitas yang baik dalam penentuan ion oksalat.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Pada penelitian ini, WO₃ telah berhasil disintesis dari logam tungsten. Material hasil sintesis dikarakterisasi dengan pengamatan visual FE-SEM. Voltammogram ion oksalat pada elektroda modifikasi Au/Nafion/WO₃ dan tanpa modifikasi menunjukkan perbedaan yang nyata sehingga elektroda emas yang dimodifikasi sensitif terhadap ion oksalat. Kinerja elektroda termodifikasi pada pH berbeda (5,7, dan 12) dalam larutan KCl juga telah dipelajari menggunakan teknik voltametri siklik. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pH pengukuran optimum adalah 12 dengan puncak anodik 0,143 V dan tidak ada puncak reduksi. Pengukuran konsentrasi linier ion oksalat 0, 10, 20, 30, 40, dan 50 mg L⁻¹ juga telah dilakukan, menunjukkan peningkatan arus secara linier. Persamaan yang diperoleh adalah $y=0,0214x + 1,1677$. Perhitungan dari kurva kalibrasi memberikan nilai batas deteksi (LoD) dan sensitivitas masing-masing sebesar 3,107 mg/L dan 0,0056 A L mg⁻¹mm⁻². Selain itu, elektroda emas yang dimodifikasi menunjukkan selektivitas yang baik terhadap deteksi oksalat, karena pengukuran voltametri siklik pada beberapa komponen interferensi tidak menghasilkan puncak redoks pada kisaran potensial oksidasi oksalat. Temuan ini menunjukkan bahwa

elektroda emas yang dimodifikasi dengan Nafion/ WO_3 secara signifikan mempengaruhi potensi pengembangan sensor elektrokimia oksalat.

5.2 Saran

Saran untuk penelitian selanjutnya adalah perlunya optimasi perbandingan suhu dan penggunaan metode modifikasi elektroda lain untuk mengaplikasikan bahan modifikan pada permukaan elektroda kerja yang dapat memaksimalkan sensitivitas, selektivitas dan batas deteksi dari sensor elektrokimia dalam deteksi ion oksalat.

DAFTAR PUSTAKA

- Abbas, A., dan Amin, H.M.A. (2022). Silver nanoparticles modified electrodes for electroanalysis: An updated review and perspective, *Microchemical Journal*, **175**. <https://doi.org/10.1021/je060038c>
- Abd Mutalib M., Rahman, M.A., Othman, M.H.D., Ismail, A.F., dan Jaafar, J. (2017). Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy-Dispersive X-Ray(EDX) Spectroscopy. *Membrane Characterization*, 161-179. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00009-7>
- Ahmad, K., dan Kim, H. (2022). Synthesis of MoS₂/WO₃ hybrid composite for hydrazine sensing application, *Material Science in Semiconductor Processing*. **148**.106803. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.106803>
- Anbumannan, V., Kumar, R.T. R., dan Suresh, K. (2021): Enhanced electrochemical detection of dopamine by graphene oxide/tungsten trioxide nanocomposite, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **148**, 106803. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.105696>
- Aumcharoen, W., Phankaew, C., 2016. Antibacterial Activity and Phenolic Content of Propolis From Four Different Areas of Thailand. *Int J Pharm Pharm Sci Rev Res* 37, 77–82.

- Alizadeh, Taher., & Nayeri, Sahar. (2019). Graphite/Ag/AgCl nanocomposite as a new and highly of oxalic acid and its assay in real samples. *Material Science and Engineering*. 826-836.
- Anugrah, A. H. (2020). *Pengembangan Sensor Nitrat Dari Grafit Limbah Baterai Kering Berasaskan Polipirol Dan Teknik Pelapisan Chronopotentiometry*. Universitas Mercu Buana Jakarta.
- Aundrieux, P. Audebert, B. Divisia-Blohorn, P. Aldebert and F. Michalak, (2019). *J. Electroanal. Chem.* 296.
- Bankova, V., De Castro, S., Marcucci, M., 2000. Propolis: Recent Advances in Chemistry and Plant Origin. *Apidologie* 31, 3–15.
- Banskota, A.H., Teruka, Y., Adnyana, I.K., Midosikawa, M., Matsushige, K., Kadota, S., 2001. Anti-Inflammatory Effect of Propolis Through Inhibition of Nitric Oxide Production on Carrageen-Induced Mouse Paw Edema. *Phytomedicine* 8, 16–23.
- Burhanudin, A. (2019). *Pemanfaatan Limbah Serbuk Karbon Baterai Untuk Pembuatan Sensor Esi (Elektroda Selektif Ion) Sebagai Pendeteksi Nitrat*. Universitas Mercu Buana.
- Camargo, J.R., Orzari.L.O., Kalinke, C., Rocha, D.P. (2021). Development of conductive inks for electrochemical

- sensors and biosensors, *Microchemical Journal*. 164. 105998. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.105998>
- Chen, G., & Zheng, J. (2021). Non-enzymatic electrochemical sensor for nitrite based on a graphene oxide–polyaniline–Au nanoparticles nanocomposite, *Microchemical Journal*. **164**(May). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2021.106034>
- Fakhari, A.R., Rafiee, B., Ahmar, H., & Bagheri, A. (2012). Electrocatalytic determination of oxalic acid by TiO₂ nanoparticles/multiwalled carbon nanotubes modified electrode. *Analytical Methods*, 4(10).
- Fatmawati, F., & Rohendi, D. (2022). *Elektrolisis Air Menggunakan Membrane Electrode Assembly (Mea) Dengan Katalis Cu₂O/C Pada Arus Dan Pemuatan Katalis Bervariasi*. Sriwijaya University.
- Herlina, H., Zulfikar, M. A., & Buchari, B. (2018). Cyclic Voltammetry Study Of Mediated Electrochemical Oxidation Using Platinum Wire, Pt/Co (OH)₂ And Pt/Co Electrodes In Various Supporting Electrolytes. *Jkpk (Jurnal Kimia Dan Pendidikan Kimia)*, 3(2), 82–92.
- Huynh, N.K., Nguyen, D.H.M & Nguyen, H.V.H. (2022). Effect of processing on oxalate contents in plant foods: A review. *Journal of Food Composition and Analysis*, 112. 104685.
- Hutapea, T.P.H. (2015): Elektroda Perak Termodifikasi Silika Gel/Ekstrak Daging Buah Maja (Aegle Marmelos) Untuk

Deteksi Glukosa, Skripsi, diperoleh melalui situs internet:
<http://repository.its.ac.id/51679/> (Jurusan Kimia), FMIPA-ITS.

Jing, S., Zheng, H., Zhao, L., dan Yu, L. (2017). A novel electrochemical sensor based on WO₃ nanorods-decorated poly(sodium 4-styrenesulfonate) functionalized graphene nanocomposite modified electrode for detecting of puerarin, *Talanta*. **174**. 477-486.

Kounaves, S.P., (1987), Voltammetric Techniques, Departement of Chemistry, Tufts University, USA.

Kupila, E.L. dan Kankare, J., (1993), "Electropolymerization of pyrrole: effects of pH and anions on the conductivity and growth kinetics of polypyrrole", *Synthetic Metals*, Vol. 55-57, hal. 1402-1405.

Lassner, E., Luderitz, E., dan Wolf, H.U. (2000). Tungsten, Tungsten Alloys, and Tungsten Compounds, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*.
https://doi.org/10.1002/14356007.a27_229

Le, A., Cooper, C.R., Dang., dan Gouw, A.M. (2010). Inhibition of lactate dehydrogenase A induces oxidative stress and inhibits tumor progression, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(5). 2037-2042.

- Leffler, P. E., & Kazantzis, G. (2015). Tungsten. *Handbook on the Toxicology of Metals: Fourth Edition, 1*, 1297–1306. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59453-2.00058-5>
- Leong, S.S., Lim, J.K., dan Yeap, S.P. (2018). Dynamic light scattering: Effective sizing technique for characterization. 77-111.
- Levi, M.D., Lopez, C., Vieil, E., Vorotyntsev, M.A., 1997. Influence of ionic size on the mechanism of electrochemical doping of polypyrrole films studied by cyclic voltammetry. *Electrochimica Acta, Fundamental aspects of electrochemistry* 42, 757–769
- Lesmana, I., & Rohendi, D. (2022). *Pembuatan Membrane Electrode Assembly (Mea) Dengan Katalis Pd/C Dan Pt/C Menggunakan Metode Catalyst Coated Membrane (Ccm) Dan Uji Kinerja Pada Pemfc*. Sriwijaya University.
- Lund, H. dan Hummerich, O., (2001), *Organic Electrochemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Malode, S.J., Prabhu, K., Pollet, B.G., dan Shetti, N.P. (2022). Preparation and performance of WO₃/rGO modified carbon sensor for enhanced electrochemical detection of triclosan. *Electrochimica Acta*. 429.
- Mao, Y., Yu, B., dan Bing, Z. (2018). Research Progress on Nitrite Electrochemical Sensor, *Chinese Journal of Analytical*

- Chemistry. **46**(2). 147-155. [https://doi.org/10.1016/S1872-2040\(17\)61066-1](https://doi.org/10.1016/S1872-2040(17)61066-1)
- Mardarw, C.C., dan Hassel, A.W. (2019). Review on the Versatiliy of Tungsten Oxide Coating, *Physica Status Solidi Applications and Material Science*, 216(**12**).1-16. <https://doi/10.1002/pssa.201900047>
- Mislewicz, T., Kumar, P., Reddy, T., Wood, K.D., Knight, J. (2023). Dietary oxalate and kidney stone formation. *American Journal of Physiology-Renal Physiology*, 316(3).
- Nagarajan, R.D., Sundramoorthy, A.K. (2019). One-pot electrosynthesis of silver nanorods/graphene nanocomposite using 4-sulphocalix[4]arene for selective detection of oxalic acid. *Sensors and actuators: Chemical*. 301
- Novotny, V. And Olem, H. 1994. Water Quality, Prevention, Identification, and Management of Diffuse Pollution. Van Nostrans Reinhold, New York.
- Patnaik, P. (2003). *Handbook of inorganic chemicals Choice Reviews Online*. **40**.
- Petroski, W., dan Minich, M. (2020). Is There Such a Thing as “Anti-Nutrients”? A Narrative Review of Perceived Problematic Plant Compounds, *Nutriens*. 12. 2929.
- Oxtoby, D. W., Gills, H.P. dan Nactrieb, N.H., (2001), Prinsip-Prinsip Kimia Modern, Erlangga, Jakarta.

- Qeis, M. I., Amanda, F. R., Listiani, D., Aritonang, A. B., & Syahbanu, I. (2019). Synthesis Of Graphene Oxide/Polypyrrole (Go/Ppy) From Used Batteries As Electrodes In Supercapacitor Cells. *Jurnal Kimia Valensi*, 5(2), 194–201.
- Rahayu, A. M., (2012), Modifikasi Elektroda Emas dengan Polipirol/Emas Nanopartikel untuk Penentuan Kromium, Skripsi, Jurusan Kimia FMIPA ITS, Surabaya.
- Raof, N., Maheswari, R., Kalyane, D. (2015). Importance of Physicochemical Characterization of Nanoparticles in Pharmaceutical Product Development. *Basic Fundamental of Drug Delivery*. 369-400. Academic Press.
- Riyanto, (2013), Elektrokimia dan Aplikasinya, Graha Ilmu, Yogyakarta.
- Rezvani, S.A., dan Soleymanpour, A. (2019). Application of a sensitive electrochemical sensor modified with WO₃ nanoparticles for the trace determination of theophylline, *Microchemical Journal*. **149**. 104005.
- Robert, D.P., Pinto, G.F., Silva, S.M. (2023). A multi-pumping flow system for spectrophotometric determination of oxalate in tea. *Microchemical Journal*, 157. 104938.
- Robinson, J.W., Frame, E.M.S., II, G.M.F., 2004. Undergraduate Instrumental Analysis, Sixth Edition. CRC Press.

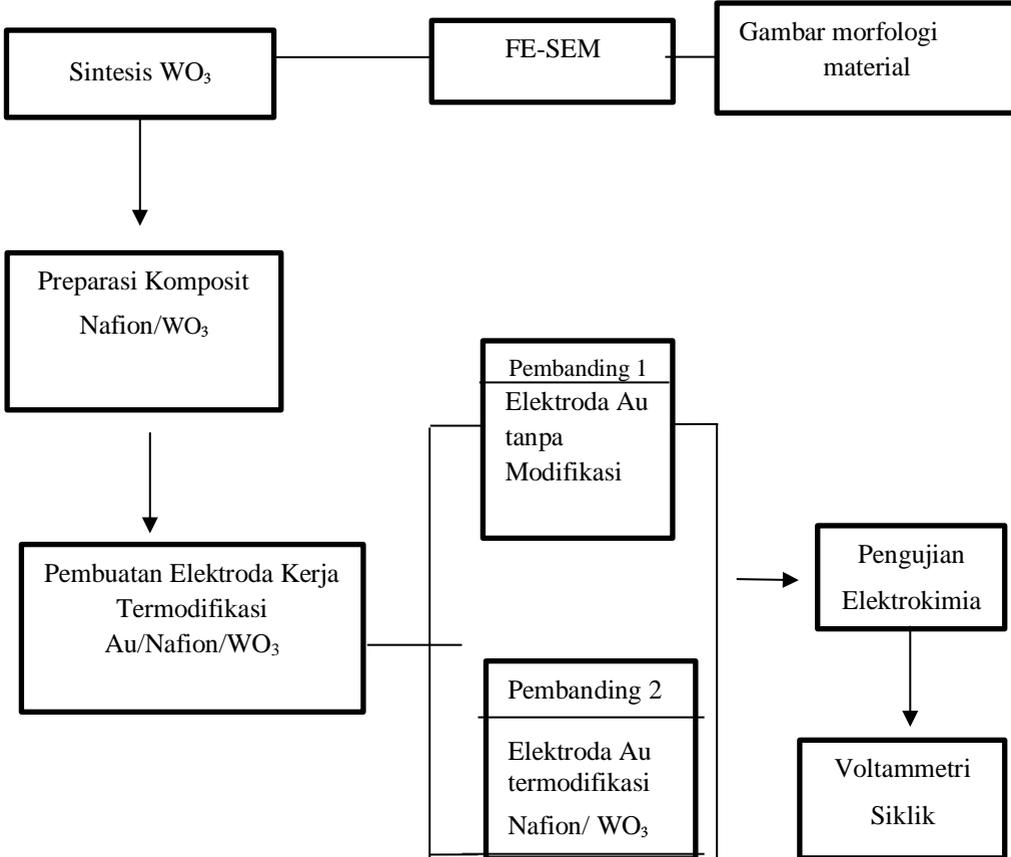
- Ross, S.D., Finkelstein, M. dan Rudd, E.F., (1975), Anodic Oxidation, Academic Press, New York.
- Sari, N.P. (2024): Fabrikasi Elektroda Emas Termodifikasi Tungsten Trioksida/Tinta Karbon (WO₃/C/Au) Sebagai Sensor Elektrokimia Untuk Deteksi Ion Nitrit. *Tesis*, (Jurusan Kimia), FSAD-ITS.
- Settle, F.A., 1997. Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry. Prentice Hall PTR.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., & Crouch, S.R. (2017). Principles of Instrumental Analysis. Cengage Learning.
- Silva, M.A., Salgado, N., Figuera, M.E., Costa, H.S., dan Albuquerque, T.G. (2023). Oxalate in Foods: Extraction Conditions, Analytical Methods, Occurrence, and Health Implications, *Foods*. 12. 3201.
<https://doi.org/10.3390/foods12173201>
- Uslu, B., Ozkan, S.A., 2007. Solid Electrodes in Electroanalytical Chemistry: Present Applications and Prospects for High Throughput Screening of Drug Compounds 10, 495–513.
- Uçarlı, O. (2020). Voltammetric Determination Of Catalytic Effect Of Nitrite In Nitrate Media By Graphite And Mercury Electrode On Acid Red-27 Cobalt Complex. *Erzincan Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(3), 1289–1298.

- Wang, C.J., Grantham, J.J., dan Wetmore, J.B. (2013). The medicinal use of water in renal disease, *Kidney International*. **84**(1). 45-53.
- Weil, M., dan Schubert, W.D. (2013). The Beautiful colours of tungsten oxides, *ITIA Newsletter*, **6**(June).1-12.
- Wulandari, H., & Kasmui, K. (2021). Effect Of Hidoxyl Substitution On Cobalt Phthalocyanine As Catalyst For Oxygen Reduction Reaction Using Dft Method. *Indonesian Journal Of Chemical Science*, *10*(3), 179–187.
- Yadav, L.D.S., 2005. Organic Spectroscopy. Springer, Dordrecht.
- Yuliana, N.D., Wijaya, C.H., Nasrullah, N., 2013. Classification of Trigona spp Bee Propolis from Four Regions in Indonesia using FTIR Metabolomiscs Approach. Presented at the 13th ASEAN Food Conference.
- Zafar, M.A., Liu, Y., Alende, S., Jacob, M.V. (2022). Electrochemical sensing of oxalic acid using silver nanoparticles loaded nitrogen-doped graphene oxide. *Carbon Trends*. 8.
- Zheng, Y., Yang, C., Pu, W., dan Zhang, J. (2009). Determination of oxalic acid in spinach with carbon nanotubes-modified electrode, *Food Chemistry*. **114**(4). 1523-1528. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.11.021>

LAMPIRAN

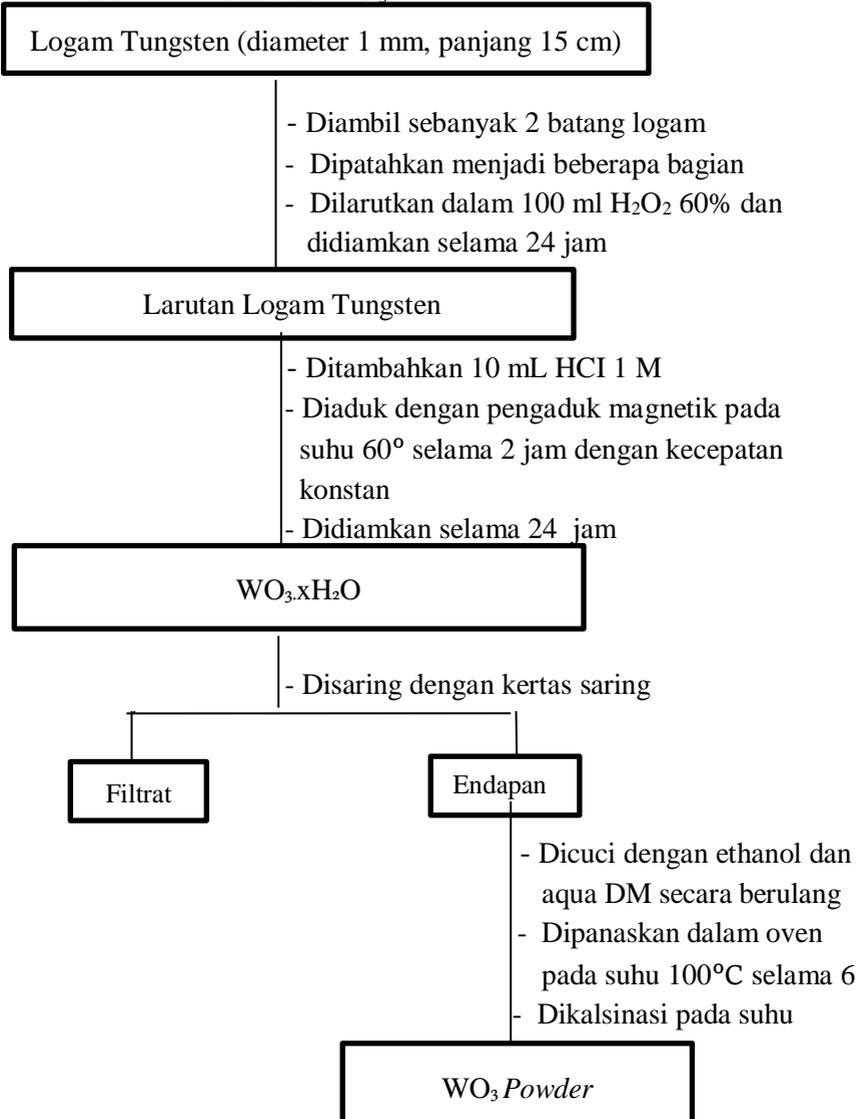
Lampiran 1. Rancangan Penelitian

Karakterisasi



Lampiran 2 Diagram Alir Penelitian

2.1 Sintesis WO_3



2.2 Preparasi Elektroda Emas

Kawat Emas (panjang 5 cm,
diameter 1 mm)

- Dicuci dengan ethanol 70% dan Aqua DM secara berulang
- Dikeringkan pada suhu ruang
- Dimasukkan ke dalam kabel shrinkage hingga menyisakan panjang 1 cm dari ujung atas dan ujung bawah
- Dicuci dengan alat sonikator selama 20 menit
- ▼ Dikeringkan

Elektroda Kerja Emas

2.3 Preparasi Elektroda Emas Termodifikasi Nafion/ WO_3

WO_3 Hasil Sintesis

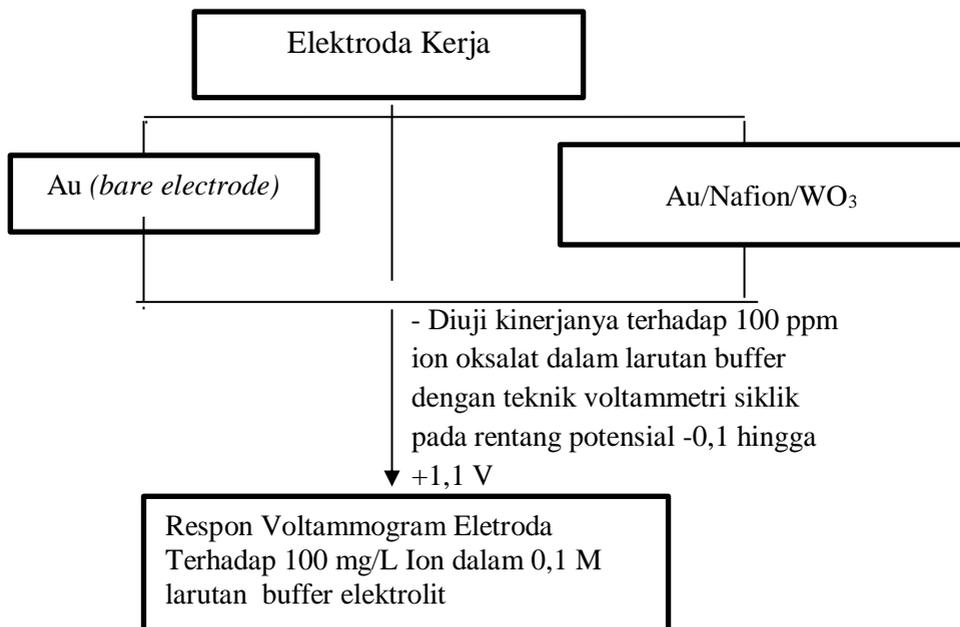
Nafion

- Dicampur
- Didispersikan dengan 1 mL etanol
- Diaplikasikan pada permukaan elektroda emas
- Dibiarkan pada udara terbuka pada kondisi suhu ruang 24 jam

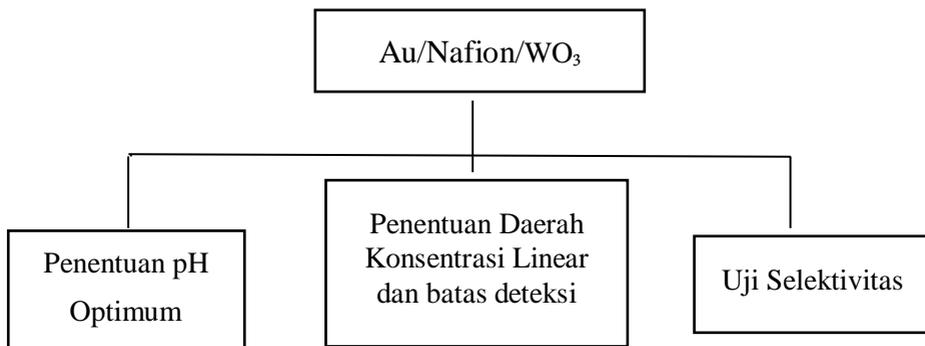
Elektroda Emas Termodifikasi
 WO_3 /Nafion

2.3 Pengujian Elektrokimia

2.3.1 Uji Perbandingan Elektroda



2.3.2 Analisis Elektroda Emas untuk Deteksi Ion Oksalat



Lampiran 3. Perhitungan

3.1 Pembuatan larutan KCl 0,1 M 500 mL

$$\begin{aligned} \text{gr} &= \text{Mr} \times \text{M} \times \text{V} \\ &= 74,5 \text{ gr/mol} \times 0,1 \text{ M} \times 0,5 \text{ L} \\ &= 3,725 \text{ gr} \end{aligned}$$

3,725 gr KCl ditimbang dan dilarutkan dengan aqua dm menjadi 500 mL larutan KCl

3.2 Pembuatan larutan asam oksalat 1000 mg L⁻¹

$$1000 \text{ mg L}^{-1} = \frac{\text{Mr } H_2C_2O_4}{\text{Mr } H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} \times \frac{\text{gr}}{\text{L}}$$

$$\begin{aligned} 1000 \text{ mg L}^{-1} \times 126 \times 1\text{L} &= 90 \times \text{gr} \\ \text{gr } H_2C_2O_4 &= 1400 \text{ mg} = 1,4 \text{ gr} \end{aligned}$$

3.3 Pembuatan larutan buffer **pH 4 larutan KCl + HCl**

KCl 0,1 M dan Mr KCl = 74,5

HCl 37% = 11,6 M dan Mr HCl = 36,5

Density HCl = 1,18 g/mL

- Siapkan KCl

$$\begin{aligned} \text{gr} &= \text{Mr} \times \text{M} \times \text{V} \\ &= 74,5 \text{ gr/mol} \times 0,1 \text{ M} \times 0,1 \text{ L} \\ &= 7,45 \text{ gr} \end{aligned}$$

- Hitung HCl

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pKa} + \log \frac{\text{basa}}{\text{asam}} \\ 4 &= 4,75 + \log \left(\frac{0,1 - [H^+]}{0,1 + [H^+]} \right) \end{aligned}$$

$$-0,75 = \log \left(\frac{0,1 - [H^+]}{0,1 + [H^+]} \right)$$

$$\left(\frac{0,1 - [H^+]}{0,1 + [H^+]} \right) = 0,178$$

$$-0,0178 = 0,178 + [H^+]$$

$$[H^+] = \left(\frac{0,0822}{1,178} \right) = \left(\frac{0,06978 \text{ mol}}{L} \right) = \left(\frac{0,006978 \text{ mol}}{L} \right)$$

$$\text{HCl} = 0,006978 \times 36,5 \approx \left(\frac{0,2512 \text{ g}}{1,18} \right) = 0,213 \text{ mL}$$

$$\text{HCl } 37\% \square 11,6 \text{ M} \times V_1 = 0,00697 \times 100 \text{ mL}$$

$$V_1 = 0,06 \text{ mL}$$

pH 12 larutan KCl + KOH

$$\text{KCl} = 0,1 \text{ M}$$

$$\text{KOH} \square \text{Mr} = 56,11 \text{ g/mol}$$

- Siapkan KCl

$$\text{gr} = \text{Mr} \times \text{M} \times \text{V}$$

$$= 74,5 \text{ gr/mol} \times 0,1 \text{ M} \times 0,1 \text{ L}$$

$$= 7,45 \text{ gr}$$

- Hitung KOH

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log \frac{\text{basa}}{\text{asam}}$$

$$12 = 4,75 + \log \left(\frac{0,1 - [\text{OH}^-]}{0,1 + [\text{OH}^-]} \right)$$

$$7,25 = \log \left(\frac{0,1 - [\text{OH}^-]}{0,1 + [\text{OH}^-]} \right)$$

$$\left(\frac{0,1 - [\text{OH}^-]}{0,1 + [\text{OH}^-]} \right) = 10^{7,25}$$

$$10^{6,25} + 10^{7,25} [\text{OH}^-] = 0,1 + [\text{OH}^-]$$

$$10^{6,25} = 10^{7,25} [\text{OH}^-]$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{0,1 \text{ M}}{L} = \frac{0,01 \text{ M}}{L}$$

$$\begin{aligned}
 \text{gr KOH} &= M_r \times M \times V \\
 &= 56,11 \times 0,01 \times 0,1 \\
 &= 5,611 \text{ g/mL}
 \end{aligned}$$

pH 7 larutan KCl



- Hitung pH

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= \text{p}K_a + \log \frac{\text{basa}}{\text{asam}} \\
 7 &= 7,22 + \log \left(\frac{0,1 - [\text{Cl}^-]}{0,1 + [\text{KCl}]} \right)
 \end{aligned}$$

$$-0,22 = \log \left(\frac{0,1 - [\text{Cl}^-]}{0,1 + [\text{KCl}]} \right)$$

$$\left(\frac{0,1 - [\text{Cl}^-]}{0,1 + [\text{KCl}]} \right) = 10^{-0,22}$$

$$\begin{aligned}
 0,63 = [\text{Cl}^-]/[\text{KCl}] &\rightarrow [\text{KCl}] + [\text{Cl}^-] = 0,1 \\
 &[\text{Cl}^-] = 0,1 - [\text{KCl}]
 \end{aligned}$$

$$0,63[\text{KCl}] = [\text{Cl}^-]$$

$$0,63[\text{KCl}] = 0,1 - [\text{Cl}^-]$$

$$1,63[\text{KCl}] = 0,1$$

$$\begin{aligned}
 [\text{Cl}^-] &= 0,062 \text{ M} \rightarrow \text{KCl} = 0,1 \text{ M} - 0,062 \text{ M} \\
 &= 0,038 \text{ M}
 \end{aligned}$$

Massa $[\text{Cl}^-]$ dan $[\text{KCl}]$ yang ditambahkan:

- $[\text{Cl}^-] = 0,062 \text{ M}$
 Massa = $0,062 \times 35,5 \times 1 \text{ L} = 2,201 \text{ gram}$
- $[\text{KCl}] = 0,038 \text{ M}$
 Massa = $0,038 \times 74,5 \times 1 \text{ L} = 2,831 \text{ gram}$

Lampiran 4. Dokumentasi Penelitian



Sintesis $\text{WO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ dari logam tungsten



Material hasil sintesis WO_3



Elektroda emas tanpa modifikasi



Elektroda emas termodifikasi Au/Nafion/ WO_3



Pengujian oksalat secara elektrokimia dengan sistem tiga elektroda



Instrumen potensiostat

BIODATA PENULIS



Miftahul Rahmah, penulis lahir 09 Desember 1997, merupakan anak pertama dari empat bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu di SD Inpres Paccerrakkang, MTsN 02 Makassar dan MAN 3 Makassar. Setelah lulus dari SMA tahun 2016, penulis diterima di Departemen Kimia FMIPA-Unhas pada tahun 2016 dan lulus di tahun 2020. Pasca menyelesaikan studi S1, penulis lanjut studi magister di Departemen Kimia FSAD-ITS dengan beasiswa penuh dari Beasiswa Pendidikan Indonesia (BPI). Penulis mengambil bidang peminatan kimia Analitik di Lab Instrumen dan Sains Analitik. Penulis sempat aktif di beberapa kegiatan kemanusiaan yang diselenggarakan oleh NGO. Segala kritik dan saran bagi penulis dapat dihubungi melalui surat elektronik (email) dengan alamat **mifta.mrahmah912@gmail.com**.