

PENGEMBANGAN DETEKSI ELEKTROKIMIA TIAMINA BERBASIS ELEKTRODE KARBON KACA TERMODIFIKASI PEDOT:PSS PADA SUPLEMEN VITAMIN KOMERSIAL MENGGUNAKAN TEKNIK *DIFFERENTIAL PULSE VOLTAMMETRY*

Ulfiatun Nisa¹, Aninda Naszwa Kuswanto², Nur Zamilah², Budi Riza Putra³, Wulan Tri Wahyuni^{1,4*}

¹Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Kampus IPB Dramaga, Bogor 16680, Indonesia

²Sekolah Menengah Kejuruan – SMAK Bogor, Jalan Binamarga 1 Ciheuleut Baranangsiang, Kec. Bogor Timur, Kota Bogor, Jawa Barat 16143

³Pusat Riset Metalurgi, Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN), Kawasan PUSPIPTEK Gedung 470, Muncul, Kec. Setu, Kota Tangerang Selatan, Banten 15314

⁴Pusat Studi Biofarmaka Tropika, Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat (LPPM), IPB University, Bogor, 16680, Indonesia

Email korespondensi: wulantriws@apps.ipb.ac.id

Diterima
29.05.2022

Direvisi
07.10.2022

Dipublikasikan
31.10.2022

© Penulis 2022

PISSN 2540-8224
EISSN 2540-8267



Penerbit:
Jurusan Kimia FMIPA Universitas Lampung

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mendeteksi kandungan vitamin B₁ (tiamina) pada suplemen vitamin komersial dengan teknik *differential pulse voltammetry* menggunakan elektrode karbon kaca yang termodifikasi PEDOT:PSS dan membandingkan hasilnya dengan metode spektrofotometri sinar tampak. Investigasi elektrokimia dievaluasi terhadap elektrode karbon kaca termodifikasi PEDOT:PSS dalam parameter kinerja analitik meliputi linearitas, presisi, limit deteksi, dan limit kuantitasi. Berdasarkan hasil studi, puncak oksidasi tiamina terlihat pada potensial sekitar 250 mV vs Ag/AgCl dan intensitas arusnya terukur 2,5 kali lipat lebih besar dibandingkan ketika diukur menggunakan elektrode karbon kaca taktermodifikasi. Selain itu, pengukuran tiamina pada kisaran konsentrasi 1–10 mM menggunakan elektrode karbon kaca termodifikasi PEDOT:PSS menunjukkan nilai yang baik untuk linearitas ($R^2=0,9913$), ketelitian (%SBR 3,9%), batas deteksi dan kuantitasi berturut-turut adalah $2,5 \times 10^{-5}$ M dan 7×10^{-5} M. Berdasarkan hasil pengukuran tiamina pada sampel suplemen vitamin komersial menggunakan elektrode karbon kaca termodifikasi PEDOT:PSS, nilai ketepatan dapat dihitung sebesar 95,86%. Hasil tersebut dibandingkan dengan nilai sebenarnya dan menunjukkan tidak berbeda signifikan ketika diuji dengan *t-student* pada selang kepercayaan 95%.

Kata kunci: *Differential pulse voltammetry*, PEDOT:PSS, tiamina

ABSTRACT

Herein, this work aims to detect vitamin B₁ (thiamine) content in the supplement of commercial vitamin by differential pulse voltammetry technique using a glassy carbon electrode modified PEDOT: PSS and compare the results with the spectrophotometry UV-Vis. The electrochemical investigations were evaluated to a glassy carbon electrode

modified PEDOT: PSS in terms of the parameter of analytical performances including linearity, precision, detection limit and quantitation limit. Based on the results, the oxidation peak of thiamine observed at potential of 250 mV vs Ag/AgCl with its current intensity measured 2.5 times higher than detected using unmodified glassy carbon electrode. In addition, the measurement of thiamine in the concentration range of 1–10 mM using a glassy carbon modified PEDOT:PSS displayed a good value for several parameters such as linearity ($R^2= 0,9913$), precision (percentage of relative standard deviation as 3,9%), and the detection and quantitation limit as $2,5 \times 10^{-5}$ M and 7×10^{-5} M, respectively. As a comparison in real analysis, this developed method was then used to measure thiamine in the sample of commercial vitamin and showed the accuracy value as 95,86%. This value was then compared with the real value and showed a non-significant different when analysed with t-student test at the confidence interval of 95%.

Keywords : *Differential pulse voltammetry*, PEDOT:PSS, thiamine

PENDAHULUAN

Tiamina (vitamin B₁) merupakan salah satu jenis dari vitamin B kompleks yang banyak ditemukan dalam daging, ragi, dan biji-bijian. Di dalam tubuh, tiamina berperan dalam menjaga kinerja jantung dan otot, metabolisme karbohidrat dan juga menormalkan aktivitas saraf. Asupan tiamina yang perlu dikonsumsi manusia dewasa perhari sebanyak 0,66 mg (Osiezagha *et al.*, 2013). Mengingat pentingnya tiamina bagi kesehatan maka diperlukan suatu metode deteksi tiamina yang mudah dan cepat. Metode yang telah dikembangkan untuk mendeteksi tiamina antara lain kromatografi cair kinerja tinggi (Suh *et al.*, 2013), kemiluminesens, fluoresens (Purbia *et al.*, 2016), dan spektrofotometri (Liu *et al.*, 2002). Metode tersebut memiliki kekurangan yakni diperlukan berbagai reagen kimia, waktu preparasi sampel panjang dan rumit, instrumen yang mahal, dan analisis terlatih (Edwards *et al.*, 2017). Sehingga, dikembangkan metode lain yang dapat digunakan untuk mengatasi kekurangan tersebut yaitu metode deteksi berbasis elektrokimia yaitu dengan teknik voltammetri.

Pengukuran berbasis elektrokimia dapat dilakukan dengan elektrode karbon kaca (GCE) yang dapat mendeteksi analit dengan sensitivitas yang tinggi dan tidak membutuhkan sampel yang banyak. Selain itu teknik itu juga memiliki keunggulan yakni menghasilkan data yang dapat diinterpretasikan secara kuantitatif pada tingkat konsentrasi rendah, analisis cepat, mudah, dan murah (Oni *et al.*, 2002).

Pada penelitian ini digunakan GCE dimodifikasi dengan suatu material yang bersifat konduktif seperti *poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate* (PEDOT:PSS) sebagai elektrode kerja. Karbon kaca ini memiliki beberapa sifat

diantaranya adalah memiliki ketahanan pada suhu tinggi, resistansi rendah, bersifat inert, dan konduktivitasnya yang baik (Sharma, 2018). Penggunaan PEDOT:PSS diharapkan dapat membantu meningkatkan sensitivitas terhadap pengukuran tiamina jika dibandingkan menggunakan elektrode karbon kaca taktermodifikasi. Hingga saat ini, penelitian untuk mendeteksi tiamina menggunakan elektrode karbon kaca termodifikasi diantaranya telah dilaporkan oleh (Wahyuni *et al.*, 2020; Hart *et al.*, 1995. Namun, belum pernah ada yang melaporkan deteksi tiamina menggunakan elektrode karbon kaca termodifikasi PEDOT:PSS yang hasilnya dibandingkan dengan metode spektrofotometri sinar tampak.

Oleh karena itu, tujuan penelitian ini adalah untuk memodifikasi GCE dengan PEDOT:PSS dan menggunakannya untuk mendeteksi tiamina pada larutan standar dan suplemen vitamin komersial kemudian membandingkannya dengan metode standar penentuan tiamina. Berdasarkan hasil uji statistika perbandingan (*t-student*) pada selang kepercayaan 95% antara kadar tiamina yang diperoleh dari hasil pengukuran menggunakan elektrode karbon kaca termodifikasi PEDOT:PSS dengan metode baku, tidak ditemukan ada perbedaan nyata antara kedua nilai tersebut. Sehingga bisa diambil kesimpulan bahwa penentuan tiamina menggunakan elektrode karbon kaca termodifikasi PEDOT:PSS berpotensi dapat digunakan dalam analisis sebenarnya menggunakan sampel vitamin komersial.

METODE

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan yaitu alat-alat ukur gelas, Potensiostat Emstat Blue Palmsens, Spektrofotometer UV-Tampak LW Scientific model UV-VIS-200-RS, oven Memmert biru, pengaduk magnet, pipet mikro, elektrode karbon kaca (GCE) (IJ Cambria Scientific), Elektrode pembanding yang digunakan di dalam penelitian ini adalah elektrode Ag/AgCl (IJ Cambria Scientific), dan kawat platina sebagai elektrode tambahan serta kompartemen sel untuk sistem 3 elektrode. Bahan kimia yang digunakan selama penelitian ini adalah larutan buffer fosfat (PB) 0,1 M (dibuat dari Na₂HPO₄·2H₂O (Merck) BM 177,99 g/mol dan NaH₂PO₄·2H₂O (Sigma Aldrich) BM 156 g/mol), standar vitamin B1-HCl (Himedia) 99% 337,3 g/mol,

akuabides (toko lokal), PEDOT:PSS (Sigma Aldrich) dan sampel suplemen vitamin komersial.

Prosedur

Modifikasi GCE dengan PEDOT:PSS (Modifikasi Putra *et al.*, 2022)

PEDOT:PSS dilarutkan dalam akuabidestilata dengan konsentrasi 1 mg/mL. Larutan yang dihasilkan kemudian dihomogenkan menggunakan pengaduk magnet selama 30 menit. Selanjutnya permukaan GCE dipoles menggunakan *polishing pad* dan dibilas dengan air dan diseka hingga kering. Kemudian batang GCE diposisikan berdiri dan ditetaskan 4 μL larutan PEDOT:PSS dan selanjutnya GCE dikeringkan di dalam oven suhu 80 °C selama 5 menit. Selanjutnya GCE yang telah dimodifikasi kemudia digunakan untuk mengukur tiamina 5 mM dalam larutan buffer fosfat pH 12. Pengukuran tiamina 5 mM dalam larutan buffer fosfat pH 12 dilakukan dengan teknik *differential pulse voltammetry* (DPV) dari kisaran potensial 100 mV hingga 700 mV dengan kecepatan payar 50 mV dan potensial step 5 mV.

Evaluasi Kinerja GCE termodifikasi PEDOT:PSS dalam Pengukuran Tiamina

Kinerja elektrokimia dari GCE termodifikasi PEDOT:PSS selanjutnya dievaluasi dalam parameter analitik untuk pengukuran tiamina dalam larutan buffer fosfat pH 12. Larutan tiamina disiapkan dalam deret konsentrasi 10^{-3} – 10^{-2} M dalam pelarut 0,1 M buffer fosfat pH 12. Selanjutnya masing-masing larutan tiamina dipayar menggunakan teknik DPV sebanyak 3 kali ulangan.

Linearitas

Linearitas ditentukan melalui pengukuran deret standar tiamina pada konsentrasi 10^{-3} – 10^{-2} M dalam buffer fosfat pH 12 dengan teknik DPV sebanyak 3 kali ulangan. Regresi linear diperoleh dengan menjelaskan hubungan positif antara konsentrasi tiamina (sumbu-x) dengan arus puncak oksidasinya (sumbu-y) yang diperoleh selama pengukuran. Regresi linear tersebut dapat digunakan untuk memperoleh nilai koefisien determinasi (R^2).

Presisi

Parameter presisi dievaluasi dengan cara mengukur tiamina pada konsentrasi 5×10^{-5} M dalam buffer fosfat pH 12 sebanyak 6 kali ulangan dengan menggunakan Teknik DPV. Respons arus puncak yang diperoleh selama pengukuran tiamina

selanjutnya dievaluasi dalam bentuk dalam persentase simpangan baku relatif (%SBR) untuk menggambarkan nilai presisinya.

Limit Deteksi dan Limit Kuantitasi (ICH, 2005)

Parameter limit deteksi dan limit kuantitasi ditentukan melalui rasio sinyal terhadap derau yang diperoleh dari kurva kalibrasi pengukuran tiamina dalam rentang konsentrasi 10^{-3} – 10^{-2} M sebanyak 3 kali ulangan. Penentuan rasio sinyal terhadap derau dilakukan dengan membandingkan sinyal terukur dari larutan tiamina yang konsentrasinya telah diketahui terhadap respons sinyal dari pelarut buffer fosfat pH 12. Limit deteksi ditentukan dengan rasio sinyal terhadap derau sebesar 2 hingga 3:1 sementara limit kuantitasi ditentukan berdasarkan rasio sinyal terhadap derau sebesar 10:1.

Deteksi Tiamina pada Sampel Suplemen dengan teknik DPV

Penentuan kadar tiamina pada sampel suplemen vitamin komersial dilakukan dengan cara menimbang sepuluh buah tablet individu dan kemudian ditentukan bobot reratanya. Selanjutnya sepuluh buah tablet tersebut dihaluskan menggunakan mortar dan ditimbang setara rerata bobot satu tabletnya. Sampel bubuk vitamin komersial kemudian dilarutkan dalam 100 mL 0,1 M buffer fosfat pH 12. Larutan tersebut kemudian diukur dengan teknik DPV menggunakan kondisi optimum yang telah ditentukan sebelumnya saat pengukuran larutan standar tiamina. Arus puncak oksidasi tiamina kemudian digunakan untuk menentukan konsentrasinya melalui kurva kalibrasi standar tiamina. %Recovery selanjutnya ditentukan terhadap kadar tiamina teoretis pada etiket sampel suplemen yang digunakan.

Deteksi Tiamina pada Sampel Suplemen dengan Spektrofotometer UV-Tampak

Deret standar tiamina disiapkan dengan konsentrasi 0-25 ppm dalam pelarut air:HCl (60:1). Sepuluh buah tablet individu ditimbang dan kemudian ditentukan bobot reratanya. Selanjutnya sepuluh buah tablet tersebut dihaluskan menggunakan mortar dan ditimbang setara rerata bobot satu tabletnya. Kemudian suplemen disiapkan sebanyak 0,05 gram kemudian dilarutkan dengan pelarut air:HCl (60:1) sebanyak 50 mL. Larutan kemudian disaring dengan kertas saring Whatman nomor 41. Seluruh sampel kemudian diukur dengan Spektrofotometer UV-Tampak pada panjang gelombang maksimum 245 nm.

Uji Signifikansi (Harvey, 2021)

Uji signifikansi dilakukan untuk membandingkan ketepatan metode elektrokimia yang digunakan untuk menentukan konsentrasi tiamina pada sampel vitamin komersial dengan metode spektrofotometer UV-Tampak. Persamaan untuk menentukan nilai t_{hitung} ditunjukkan di bawah ini dan hasilnya dibandingkan dengan nilai t pada table statistika.

$$t_{hitung} = \frac{|\mu - \bar{X}|\sqrt{n}}{s} \quad (1)$$

Keterangan :
 μ = nilai sebenarnya
 \bar{X} = nilai rata-rata percobaan
 n = jumlah ulangan
 s = standar deviasi ulangan.

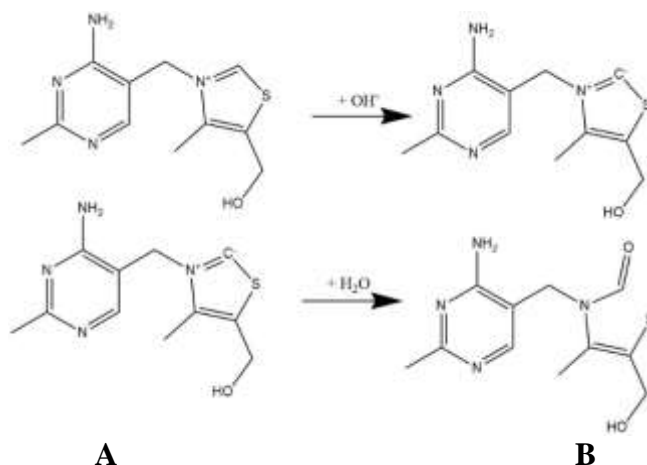
Prosedur Analisis Data

Data voltammetrik diperoleh menggunakan perangkat lunak *PSTrace 5.7* dan ditampilkan dalam bentuk plot voltammogram dengan sumbu x adalah potensial dan arus puncak adalah sumbu y. Kemudian data yang diperoleh selanjutnya diproses menggunakan *Origin 9.0* dan perangkat lunak *Microsoft Excel*.

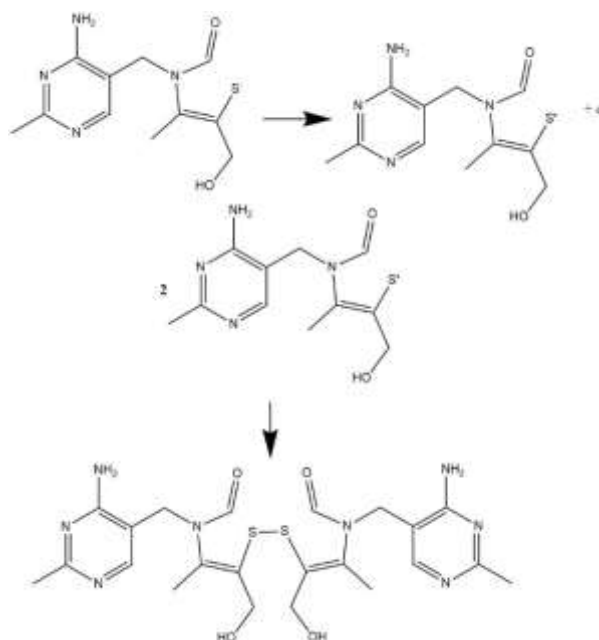
HASIL DAN PEMBAHASAN

Perilaku Elektrokimia tiamina pada GCE termodifikasi PEDOT:PSS

Tiamina pada suasana basa akan mengalami deprotonasi yang dilanjutkan hidrolisis sehingga terjadi pembukaan cincin tiazola dan membentuk anion tiolat yang tidak berwarna (Hart *et al.*, 1995) (Gambar 1). Voltammogram tiamina menunjukkan adanya dua puncak oksidasi yaitu pada potensial 250 mV dan 450 mV (Gambar 3A). Menurut penelitian Hart *et al.*, (1995), reaksi oksidasi tiamina tidak melibatkan proton sebagai penentu laju reaksi oksidasi, sehingga struktur yang menentukan laju reaksi oksidasi adalah anion tiolat. Puncak pertama merupakan puncak yang dihasilkan dari reaksi terbentuknya anion tiolat yang elektroaktif dari tiamina (Smart *et al.*, 2019). Puncak voltammogram kedua selanjutnya dihasilkan dari reaksi oksidasi satu elektron anion tiolat (RS^-) yang membentuk radikal (RS) yang kemudian dilanjutkan reaksi dimerisasi membentuk disulfida (RSSR) (Gambar 2).



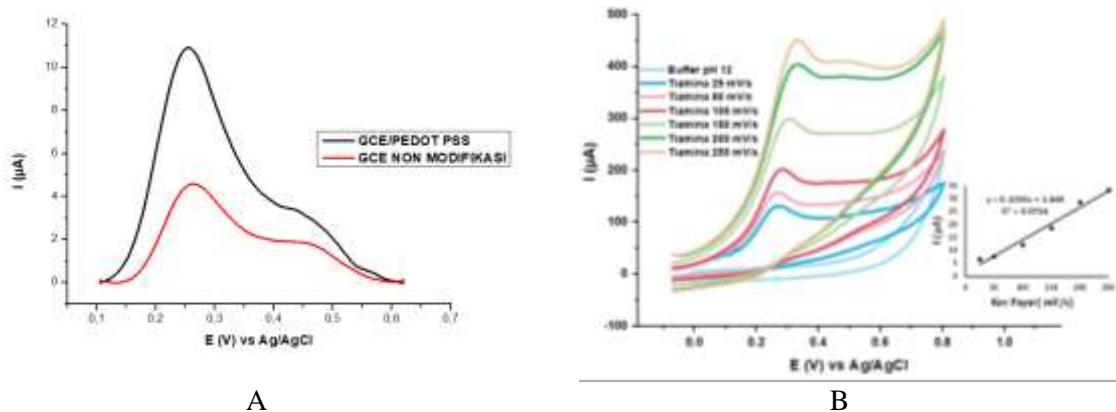
Gambar 1. Mekanisme Reaksi Oksidasi Tiamina



Gambar 2. Mekanisme Oksidasi Tiolat Menjadi Disulfida

Selanjutnya modifikasi GCE dengan PEDOT:PSS dilakukan pada permukaan GCE. Gambar 3A menunjukkan voltammogram yang diperoleh dari hasil pengukuran tiamina 5 mM dengan teknik DPV. Modifikasi GCE dengan PEDOT:PSS teramati meningkatkan arus oksidasi tiamina sampai 2,5 kali lipat namun tidak menggeser potensial oksidasinya. Hal ini menunjukkan bahwa modifikasi dengan PEDOT:PSS meningkatkan konduktivitas dari GCE sehingga meningkatkan proses transfer elektron antara GCE termodifikasi PEDOT:PSS dengan tiamina dibandingkan GCE tanpa modifikasi. Pengukuran tiamina dengan GCE termodifikasi PEDOT:PSS dilakukan pada berbagai kecepatan payar dengan rentang 25 hingga 250 mV/s. Hasil yang diperoleh menunjukkan puncak arus yang

diperoleh semakin tinggi saat kecepatan payar dinaikkan. Arus yang diperoleh linear dengan nilai kecepatan payar, dengan nilai koefisien korelasi sebesar 0,9756 (Gambar 3B). Hal ini menunjukkan bahwa proses oksidasi tiamina mengikuti proses difusi. Hal ini menunjukkan bahwa spesi tiamina yang bersifat elektroaktif bermigrasi dari larutan ruah ke antarmuka di permukaan elektrode untuk mengalami proses oksidasi (Gosser, 1993).

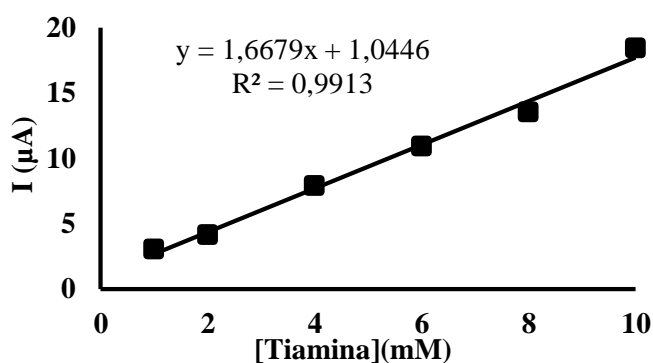


Gambar 3. Voltammogram tiamina 5 mM dalam buffer pH 12 pada GCE termodifikasi PEDOT:PSS dan GCE tanpa modifikasi dengan kecepatan payar 50 mV/s (A) Siklik voltammogram tiamina 5 mM pada rentang kecepatan payar 25 hingga 250 mV/s, inset merupakan plot hubungan kecepatan payar dengan arus puncak oksidasi (B)

Evaluasi Kinerja GCE pada Pengukuran Tiamina

Linearitas

Linearitas ditunjukkan oleh kurva hubungan arus dengan konsentrasi tiamina pada kondisi pengukuran optimum. Linearitas GCE diukur pada variasi konsentrasi tiamina $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2}$ M. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi tiamina semakin tinggi pula arus yang dihasilkan. Nilai linearitas juga dievaluasi melalui nilai koefisien determinasi (R^2). Persamaan regresi linear yang diperoleh adalah $y = 1,6679x + 1,0446$ dengan nilai R^2 mendekati 1 menandakan bahwa puncak arus tiamina linear dengan konsentrasi tiamina pada kisaran konsentrasi 10^{-3} hingga 10^{-2} M (AOAC, 2012). Nilai R^2 didapatkan sebesar 0,991 pada kurva hubungan standar tiamina dengan arus (Gambar 4). Hal tersebut menunjukkan bahwa linearitas metode pada konsentrasi $1 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2}$ M yang didapatkan sudah cukup baik dibandingkan dengan linearitas pengukuran tiamina dengan EPK-MIPpy (Mupparyqoh *et al.*, 2017) yang bernilai 0,990.



Gambar 4. Grafik hubungan konsentrasi dengan arus

Presisi

Presisi atau nilai ketelitian suatu pengukuran dievaluasi berdasarkan nilai persentase simpangan baku relatif (%SBR). Semakin kecil %SBR semakin teliti metode atau teknik yang digunakan. Presisi ditentukan melalui pengukuran satu konsentrasi standar dan dilakukan 6 kali ulangan. %SBR untuk pengukuran tiamina 5×10^{-5} M dengan GCE sebesar 3,9 (Tabel 1) yang menunjukkan teknik DPV memiliki ketelitian yang baik untuk pengukuran tiamina, sesuai dengan AOAC (2015) yang mensyaratkan %SBR dapat diterima untuk tiamina adalah $\leq 5\%$. Nilai %SBR yang diperoleh juga lebih rendah dibandingkan penelitian yang telah dilaporkan sebelumnya (Nisa, 2019; Muppariqoh *et al.*, 2017; Oni *et al.*, 2002). Hal ini menunjukkan bahwa penelitian ini memiliki ketelitian yang lebih baik dibandingkan penelitian yang telah dilaporkan sebelumnya.

Limit deteksi dan limit kuantitasi

Penentuan nilai limit deteksi dan limit kuantitasi dilakukan berdasarkan rasio sinyal terhadap derau. Derau yang terukur pada percobaan sebesar $0,044 \mu\text{A}$. Nilai limit deteksi yang diperoleh sebesar $2,5 \times 10^{-5}$ M dengan rasio sinyal terhadap derau 3. Nilai limit kuantitasi yang diperoleh sebesar 7×10^{-5} M dengan rasio sinyal terhadap derau 10. Nilai limit deteksi dan limit kuantitasi yang diperoleh pada penelitian ini lebih tinggi dibandingkan penelitian yang telah dilaporkan sebelumnya (Nisa, 2019; Oni *et al.*, 2002) (Tabel 1), namun masih lebih rendah dibandingkan yang dilaporkan oleh Muppariqoh *et al.*, (2017).

Sensitivitas pengukuran yang rendah diduga disebabkan karena parameter pengukuran yang digunakan belum optimal. Salah satu parameter dalam pengukuran dengan metode DPV adalah parameter waktu pulsa, menurut Yan *et al.*, (2013) parameter ini dapat memberikan pengaruh besar terhadap sensitivitas

pengukuran karena berkaitan dengan lama pengukuran dalam satu siklus potensial. Parameter lain yang bisa dioptimasi untuk meningkatkan sensitivitas pengukuran adalah potensial yang diterapkan. Menurut Wahyuni *et al.*, (2020) proses oksidasi tiamina bergantung pada potensial yang diterapkan dan keberadaan basa dalam larutan ruah. Namun deteksi tiamina menggunakan GCE termodifikasi PEDOT:PSS telah berhasil dilakukan dengan memberikan puncak oksidasi lebih tinggi dibandingkan GCE tanpa modifikasi. Arus puncak oksidasi meningkat sebesar 2,5 kali lipat. Nilai arus yang lebih tinggi diperoleh karena reaksi oksidasi lebih mudah terjadi akibat keberadaan deposit polimer konduktif berada di permukaan elektrode yang membantu meningkatkan laju transfer elektron sehingga arus yang diperoleh lebih tinggi (Putra *et al.*, 2021).

Tabel 1. Ringkasan evaluasi kinerja GCE/PEDOT:PSS

Kandungan Tiamina dalam Sampel Suplemen

Kandungan tiamina dalam sampel suplemen ditentukan menggunakan DPV dan Spektrofotometri UV-Tampak. Suplemen diukur respon arusnya menggunakan

Parameter	GCE/PEDOT:PSS (Penelitian ini)	GCE (Nisa, 2019)	EPK-MIPpy (Muppariqoh <i>et al.</i> , 2017)	EPK-MnPc (Oni <i>et al.</i> , 2002)
Metode	<i>Differential Pulse Voltammetry</i> (DPV)	<i>Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry</i> (DPASV)	<i>Cyclic Voltammetry</i>	<i>Cyclic Voltammetry</i>
Koefisien Determinasi (R^2)	0,991	0,994	0,990	-
Limit Deteksi	$2,5 \times 10^{-5}$ M	$1,2 \times 10^{-5}$ M	$6,9 \times 10^{-5}$ M	$1,4 \times 10^{-5}$ M
Limit Kuantitasi	$7,0 \times 10^{-5}$ M	$1,5 \times 10^{-5}$ M	$2,1 \times 10^{-4}$ M	-
%SBR arus puncak oksidasi	3,9	4,5	8,3	-

metode DPV dengan GCE termodifikasi PEDOT:PSS, Suplemen juga diukur absorbansinya menggunakan Spektrofotometer UV-Tampak. Pengukuran deret standar tiamina dilakukan sebelum analisis sampel. Pengukuran deret standar diperlukan guna memperoleh nilai regresi linear yang selanjutnya akan digunakan untuk menghitung konsentrasi tiamina dalam sampel. Konsentrasi yang diperoleh kemudian dibandingkan dengan nilai yang tertera pada label kemasan suplemen dengan uji signifikansi. Tabel 2 menunjukkan hasil kandungan tiamina dalam sampel suplemen. Rerata massa tiamina terukur pada sampel suplemen vitamin B1

menggunakan metode DPV sebesar 31,20 gram, dengan nilai *recovery* 103,31% sementara rerata massa tiamina terukur dengan Spektrofotometer UV-Tampak sebesar 29,20 gram dengan nilai *recovery* 97,73% (Tabel 2). Nilai kandungan tiamina dalam suplemen yang diperoleh dengan metode DPV dan Spektrofotometri UV-Tampak memiliki nilai *recovery* yang baik. Nilai *recovery* pengukuran yang diperoleh cukup baik karena nilainya berada pada rentang 90%-110% (AOAC, 2015).

Tabel 2. Penentuan kandungan tiamina dalam sampel suplemen

Metode	Nilai Teoritis	Nilai Terukur	Recovery
Voltammetri	30 mg/2tablet	31,20 mg/2tablet	103,31%
Spektrofotometri UV-Tampak	30 mg/2tablet	29,20 mg/2tablet	97,73%

Hasil uji signifikansi kadar tiamina dalam suplemen dengan nilai pada label kemasan

Uji signifikansi dilakukan dengan membandingkan hasil nilai rata-rata kadar tiamina suplemen yang ditentukan dengan metode voltammetri dengan nilai kadar suplemen yang tertera pada label kemasan. Hipotesis nol menyatakan nilai rata-rata hasil voltammetri tidak berbeda nyata dengan nilai sebenarnya pada label kemasan sedangkan Hipotesis alternatif menyatakan nilai nilai rata-rata hasil voltammetri berbeda nyata dengan nilai sebenarnya pada label kemasan. Hipotesis nol diterima apabila nilai *t* percobaan kurang dari nilai *t* tabel. Nilai *t* percobaan diperoleh sebesar 0,927. Nilai *t* tabel diperoleh dari tabel memiliki nilai 2,571. Nilai *t* percobaan lebih kecil dibandingkan *t* tabel, dengan demikian hipotesis nol diterima, yang menandakan tidak adanya perbedaan signifikan antara hasil yang diperoleh dengan metode voltammetri dengan nilai kadar sebenarnya vitamin B1 yang tertera pada label kemasan.

SIMPULAN

Modifikasi permukaan GCE dengan PEDOT:PSS menyebabkan peningkatan sensitivitas terhadap pengukuran tiamina dibandingkan GCE tanpa modifikasi. Respon sinyal tiamina yang dapat diamati berupa puncak oksidasi pada potensial ± 250 mV (vs Ag/AgCl). Kinerja analitik metode menunjukkan nilai limit deteksi sebesar $2,5 \times 10^{-5}$ M, limit kuantitasi sebesar 7×10^{-5} M, serta presisi yang telah

memenuhi kriteria. GCE termodifikasi PEDOT:PSS juga telah berhasil diuji cobakan terhadap sampel suplemen vitamin B₁, serta memberikan nilai akurasi 95,86% yang nilainya tidak berbeda jauh dengan nilai akurasi metode spektrofotometri UV-Tampak sebesar 97,73%. Uji signifikansi kandungan tiamina sampel suplemen yang diperoleh dengan DPV dengan nilai sebenarnya yang tertera pada label menunjukkan hasil yang tidak signifikan.

DAFTAR PUSTAKA

- [AOAC], Association of Official Analytical Chemist. (2015). *Standard Method Performance Requirements SM (SMPRs) for Total Vitamin B1 (Thiamin) in Infant and Adult/ Pediatric Nutritional Formula*. Washington DC (US): AOAC Pr.
- [AOAC], Association of Official Analytical Chemist. (2012). *Official Methods of Analysis of AOAC International (19th ed.)*. Maryland (US): AOAC International Press.
- Edwards, K.A., Tu-Maung, N., Cheng, K., Wang, B., Baeumner, A.J., dan Kraft, C.E. (2017). Thiamine Assays-Advances, Challenges, and Caveats. *Chemistry Open*, 6(2), 178-191.
- Gosser, DK. (1993). *Cyclic Voltammetry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*. New York(USA): Wiley.
- Hart, J. P., Norman, M. D., dan Tsang, S. (1995). Voltammetric Behaviour of Vitamin B1(Thiamine) at A Glassy Carbon Electrode and Its Determination in Multivitamin Tablets Using Anion-Exchange Liquid Chromatography with Amperometric Detection Under Basic Conditions. *The Analyst*, 120(4): 1059.
- Harvey, D. (2021). *Modern Analytical Chemistry*. New York: McGraw-Hill Companies.
- Liu, S., Zhang, Z., Liu, Q., Luo, H., dan Zheng, W. (2002). Spectrophotometric Determination of Vitamin B1 in A Pharmaceutical Formulation Using Triphenylmethane Acid Dyes. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 30(3): 685-94.
- Muppariqoh, N.M., Wahyuni, W.T., dan Putra, B.R. (2017). Detection of Vitamin B1 (Thiamine) Using Modified Carbon Paste Electrodes with Polypyrrole. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 58 (2017):1-11.
- Nisa, U. (2019). *Deteksi Tiamina Dengan Teknik Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry Menggunakan Elektrode Karbon Kaca*. Skripsi. Bogor. Institut Pertanian Bogor.

- Oni, J., Philippe, W., dan Tebello, N. (2002). Voltammetric Detection of Vitamin B1 at Carbon Paste Electrode and Its Determination in Tablets. *Electroanalysis*, 14:1165-1168.
- Osiezagha, K., Ali, S., Freeman, C., Barker, N.C., Jabeen, S., Maitra, S., Olagbemiro, Y., Richie, W., dan Bailey, R.K. (2013). Thiamine Deficiency and Delirium. *Innovations In Clinical Neuroscience*, 10(4): 26-32.
- Purbia, R., dan Paria, S. (2016). A Simple Turn on Fluorescent Sensor for The Selective Detection of Thiamine Using Coconut Water Derived Luminescent Carbon Dots. *Biosensor and Bioelctronic*, 79(1): 467-475.
- Putra, B.R., Nisa, U., Heriyanto, R., Rohaeti, E., Khalil, M., Izzataddini, A., dan Wahyuni, W.T. (2021). A Facile Electrochemical Sensor Based on Composite of Electrochemically Reduced Graphene Oxide and PEDOT:PSS Modified Glassy Carbon Electrode For Uric Acid Detection. *Analytical Sciences*, 1(1): 1-5.
- Sharma, S. (2018). Glassy Carbon: A Promising Material for Micro- and Nanomanufacturing. *Materials*, 11(10):1857.
- Smart, A., Westmacott, K. L., Crew, A., Doran, O., dan Hart, J. P. (2019). An Electrocatalytic Screen-Printed Amperometric Sensor for the Selective Measurement of Thiamine (Vitamin B1) in Food Supplements. *Biosensors*, 9(3):98.
- Suh, J.H., Junghyun, K., Juhee, J., Kyunghyun, K., Suel, G.L., Hyun-Deok, C., Yura, J., dan Sang-Beom, H. (2013). Determination of Thiamine In Pharmaceutical Preparations by Reverse Phase Liquid Chromatography Without Use Of Organic Solvent. *Bulletin of The Korean Chemical Society*, 34(6): 1745-1750.
- Wahyuni, W. T., Putra, B. R., dan Marken, F. (2020). Voltammetric Detection Of Vitamin B1 (Thiamine) in Neutral Solution at A Glassy Carbon Electrode Via In Situ Ph Modulation. *The Analyst*, 145(5): 1903–1909.
- Westmacott, K. L., Crew, A., Doran, O., dan Hart, J. P. (2018). A Novel Electroanalytical Approach to The Measurement Of B Vitamins In Food Supplements Based On Screen-Printed Carbon Sensors. *Talanta*, 181: 13–18.
- Yan, J., Zhu, F., Wang, Y., Zhu, Z., dan Mao, B. (2013). Selective Detection By Depleting Interferent In Diffusion Layer Based on A Combination of Pre-Depletion Pulse and Differential Pulse Voltammetry. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 688: 40–44.