

## MODIFIKASI ELEKTRODA PASTA KARBON (EPK) MENGGUNAKAN GRAFENA OKSIDA (GO) UNTUK PENENTUAN BUTIL HIDROKSI ANISOL SECARA VOLTAMMETRI

Ganjar Fadillah<sup>a\*</sup>, Elsa Ninda Karlinda Putri<sup>b</sup>, Syahna Febrianastuti<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Kimia Analisis, FMIPA, Universitas Islam Indonesia, Jl. Kaluirang 14,5 Sleman Yogyakarta 55584

<sup>b</sup>Kimia, FMIPA, Universitas Sebelas Maret, Ir. Sutami 36 A, Ketingan Surakarta 57126

\*e-mail: ganjar.fadillah@uii.ac.id

Received 20 October 2018

Accepted 20 December 2018

### Abstrak

Butil hidroksi anisol (BHA) merupakan senyawa aditif yang banyak ditemukan dalam sediaan bahan pangan dan memberikan efek karsinogenik pada jumlah yang besar. Mengingat pentingnya analisis senyawa tersebut dan regulasi yang cukup ketat maka pada penelitian ini telah dikembangkan metode analisis berbasis elektrometri yaitu modifikasi elektroda pasta karbon (EPK) dengan grafena oksida (GO) untuk meningkatkan sensitivitas pengukuran. GO dipreparasi menggunakan metode Hammer yang dimodifikasi dan dikarakterisasi menggunakan *x-ray diffraction* (XRD) dan *fourier transform infra red* (FTIR). Hasil pengukuran analit menggunakan *differential pulse voltammetry* (DPV) menunjukkan bahwa adanya modifikasi tersebut dapat meningkatkan respon arus pengukuran yang dihasilkan dari 11,70  $\mu\text{A}$  menjadi 31,21  $\mu\text{A}$  dalam larutan BHA 0,5 mM dengan elektrolit pendukung PBS 0,1 M pH 7. Hasil uji hipotesis menunjukkan bahwa adanya nilai beda yang signifikan antara EPK/GO dengan EPK tanpa modifikasi terhadap respon arus pengukuran analit BHA.

**Kata kunci** : BHA, elektroda pasta karbon, grafena oksida, EPK/GO, voltammetri

### Abstract

Butylated hydroxyanisole (BHA) was additive compounds found in commercial product and these compounds may have a carcinogenic effect to human life at high concentration. Therefore, considering the importance of the analysis of the compound and the regulation are strictly limited by legislation. So in this study, the modified carbon paste electrode (CPE) with graphene oxide (GO) for increasing sensitivity determination of BHA has been developed. The GO was prepared by Hammer method modification and characterized by *x-ray diffraction* (XRD) and *fourier transform infra red* (FTIR). Analytical measurement results using *differential pulse voltammetry* (DPV) show that the modification can improve the current response of the electrode from 11.70  $\mu\text{A}$  to 31.21  $\mu\text{A}$  to measurement of BHA 0.5 mM with supporting electrolyte PBS 0.1 M pH 7.0. The test shows that the results of BHA determination with the modified electrode (CPE/GO) have a significant difference current response compared to CPE.

**Keywords** : BHA, carbon paste electrode, graphene oxide, CPE/GO, voltammetric

### Pendahuluan

Butil hidroksi anisol (BHA) merupakan salah satu jenis zat aditif turunan fenol yang biasanya ditambahkan

dalam sediaan bahan pangan sebagai salah satu zat pengawet. Pada umumnya, tujuan BHA ditambahkan ke dalam bahan pangan adalah untuk meningkatkan

stabilitas, khususnya untuk bahan pangan yang mudah mengalami oksidasi (Xiu *et al.*, 2009). Namun, penggunaan zat aditif sintesis seperti BHA dapat menimbulkan efek karsinogenik seperti pemicu kanker (Williams, 1993, 1994), menyebabkan reaksi alergi dan pada dosis besar dapat berefek pada fungsi ginjal dan hati (Botterweck *et al.*, 2007). Hal ini menyebabkan banyak negara seperti di Indonesia melalui Departemen Kesehatan mulai menetapkan regulasi yang ketat terkait penggunaan zat aditif tersebut. Badan Pengawasan Obat dan Makanan (BPOM) No.38 Tahun 2013 telah menetapkan batas maksimum penggunaan antioksidan sintesis golongan fenol seperti BHA dalam sediaan pangan sebesar 200 mg/kg. Mengingat regulasi jumlah maksimum yang ditetapkan sangat rendah, maka pengembangan metoda untuk penentuan BHA yang sensitif masih sangat diperlukan.

Berbagai metode yang telah dikembangkan dan dilaporkan untuk penentuan BHA seperti GC (*gas chromatography*) (Guo *et al.*, 2006; Perrin dan Meyer 2002; Saad *et al.*, 2007), spektrofotometri (Capitan-Vallvey *et al.*, 2004), *flow injection* dan HPLC (*high performance liquid chromatography*) secara amperometri (Luque *et al.*, 1999; Riber *et al.*, 2000; Ruiz *et al.*, 1999) dan kromatografi elektrokinetik misel (Delgado-Zamarreno *et al.*, 2007; Guan *et al.*, 2006). Namun, metode-metode tersebut masih memiliki kekurangan seperti preparasi yang rumit, waktu analisa yang relatif lama dan banyak menghasilkan limbah pelarut organik. Oleh karena itu, pengembangan metode lain masih menjadi kajian yang sangat menarik untuk tetap dilakukan khususnya untuk analisis BHA secara efektif.

Salah satu metode alternatif yang sedang dikembangkan saat ini adalah voltametri. Metode voltametri merupakan metode yang cukup efektif

dan sudah dikembangkan untuk analisis zat aditif seperti BHA (Santos *et al.*, 2016). Metode berbasis elektrometri ini memiliki banyak keuntungan seperti sensitivitas yang tinggi, respon yang cepat, sederhana dan harga yang murah, serta tidak menghasilkan limbah pelarut organik (dinilai lebih *green chemistry*). Pengembangan terakhir pada metode ini berfokus pada peningkatan kinerja dari elektroda kerja berbasis elektroda pasta karbon (EPK) khususnya dalam peningkatan sensitivitas. Berbagai metode dapat dilakukan untuk meningkatkan sensitivitas elektroda seperti pelapisan polimer konduktif pada permukaan elektroda. Alizadeh *et al.* (2012) dan Santos *et al.* (2016) telah melaporkan dan berhasil mensintesis polimer konduktif pada permukaan elektroda karbon secara elektropolimerisasi dan memiliki sensitivitas yang baik. Namun metode ini dinilai masih memiliki kelemahan seperti mudah rusaknya jaringan polimer di permukaan.

Pada penelitian ini, dilakukan kajian awal terhadap pelapisan material yang memiliki konduktivitas yang baik dipermukaan elektroda. Grafena oksida (GO) telah banyak dilaporkan memiliki konduktivitas yang baik dan memiliki sifat elektrokatalitik yang baik (Li *et al.*, 2011). Thomas *et al.* (2011) telah berhasil memodifikasi EPK dengan GO untuk analisis dopamin dan telah menunjukkan sensitivitas yang lebih baik. Material GO merupakan lapisan karbon yang terhubung dengan gugus oksigen dan memiliki gugus -OH dan -COOH sehingga probabilitas pengikatan molekul akan menjadi lebih besar. Meskipun modifikasi elektroda telah banyak dilaporkan, tetapi penggunaan elektroda yang dimodifikasi pada permukaannya tetap menjadi kajian yang menarik untuk dilakukan. Oleh karena itu, pada penelitian ini telah dicoba pelapisan material GO pada permukaan EPK untuk

meningkatkan sensitivitas elektroda khususnya dalam pengukuran BHA.

### Metode Penelitian

#### Alat dan Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah serbuk grafit (Fisher), parafin cair (Merck), BHA  $\geq$  98,5 % (Sigma Aldrich), (Sigma Aldrich),  $K_3[Fe(CN)_6]$ ,  $K_4[Fe(CN)_6]$ , NaCl, etanol 95% teknis, aqua DM, PBS (larutan buffer fosfat) yang terbuat dari natrium dihidrogen fosfat mono hidrat dan dinatrium hidrogen fosfat,  $H_3PO_4$ , NaOH,  $H_2SO_4$  98%,  $NaNO_3$ ,  $KMnO_4$ ,  $H_2O_2$ .

Peralatan yang dipakai antara lain eDAQ potentiostat dengan *software echem versi 2.1.0*, Xray Diffraction (XRD) (Shimadzu, XRD 6000), Fourier Transform Infra Red (FTIR) (Shimadzu IR Prestige 21), neraca analitik, pH meter, pipet mikro *ependrof* 10-100  $\mu$ L dan 100-1000  $\mu$ L. Elektroda yang digunakan dalam penelitian ini adalah EPK/GO sebagai elektroda kerja, elektroda Ag/AgCl sebagai elektroda pembanding, dan kawat platina sebagai elektroda pembantu.

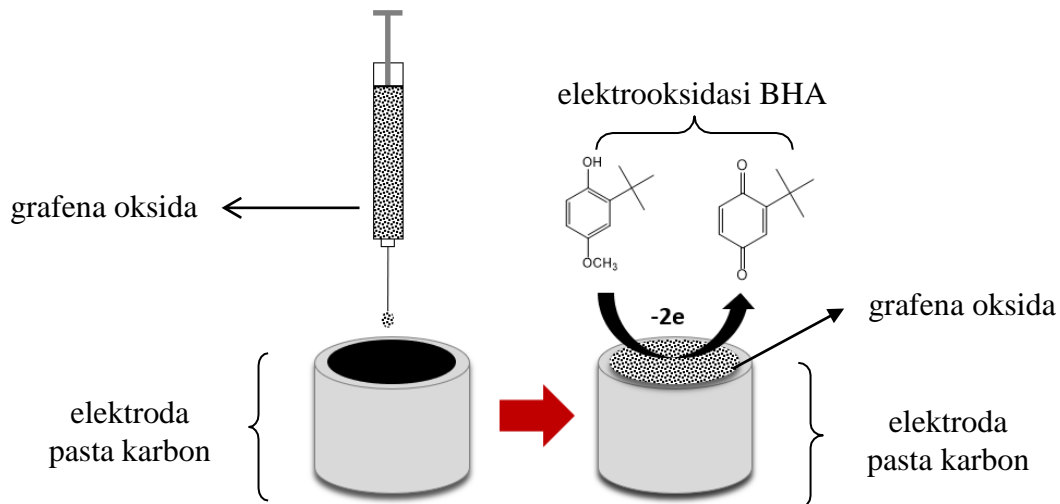
#### Sintesis Grafena Oksida (GO)

Metode yang digunakan untuk mensintesis grafena oksida adalah Metode Hummer yang dimodifikasi (Hammer dan Offeman., 1958). 2 g grafit dilarutkan dalam 150 ml  $H_2SO_4$  98%. Proses pelarutan dengan pengadukan menggunakan stirrer dilakukan dalam

kondisi pada *ice bath* ( $T = < 15$  °C) selama 1 jam. 4 g  $NaNO_3$  dan 8 g  $KMnO_4$  kemudian ditambahkan secara bertahap dan diaduk selama 24 jam. Setelah 24 jam, larutan ditambahkan  $H_2O_2$  dan dilakukan pencucian secara berkala untuk menghilangkan ion-ion terlarut. Larutan grafit oksida tersebut kemudian disonikasi selama 30 menit dan didiamkan sampai mengendap. Endapan yang diperoleh kemudian di *freeze drying* hingga diperoleh serbuk grafena oksida berwarna coklat. Material kemudian dikarakterisasi menggunakan XRD dan FTIR.

#### Modifikasi EPK menggunakan GO

EPK dibuat dengan cara mencampurkan secara homogen antara grafit dengan parafin cair hingga berbentuk pasta dengan perbandingan 7:3 yang dipanaskan pada suhu 80°C. Pasta kemudian dimasukkan ke dalam badan elektroda dan dihubungkan dengan kawat tembaga dan didiamkan 24 jam hingga memadat. Modifikasi EPK dilakukan dengan menambahkan larutan GO pada permukaan elektroda dengan variasi penambahan volume sebagai berikut 25; 50; 75; 100  $\mu$ L seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1.



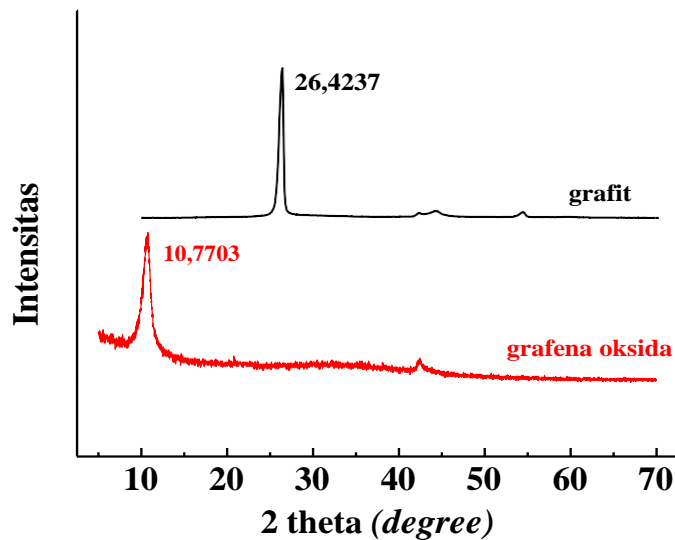
**Gambar 1.** Ilustrasi pembuatan EPK/GO.

## Hasil dan Pembahasan

### Sintesis Grafena Oksida

Tahapan pertama yang telah dicapai pada penelitian ini adalah mengkonversi grafit menjadi grafena oksida (GO) menggunakan Metode Hammer yang telah dimodifikasi. Modifikasi metode yang dilakukan pada penelitian ini adalah dengan penambahan beberapa tahapan seperti sonifikasi dan *freeze drying*. Secara pengamatan fisik perubahan dari grafit menjadi GO dapat teramati dengan baik pada penelitian ini, yaitu grafit memiliki warna hitam keabu-abuan sedangkan GO hasil sintesis yang diperoleh berwarna kecoklatan. Namun, untuk memastikan hasil yang telah diperoleh maka dilakukan karakterisasi menggunakan XRD dan FTIR. Difraktogram XRD hasil sintesis GO dengan bahan dasar grafit pada penelitian

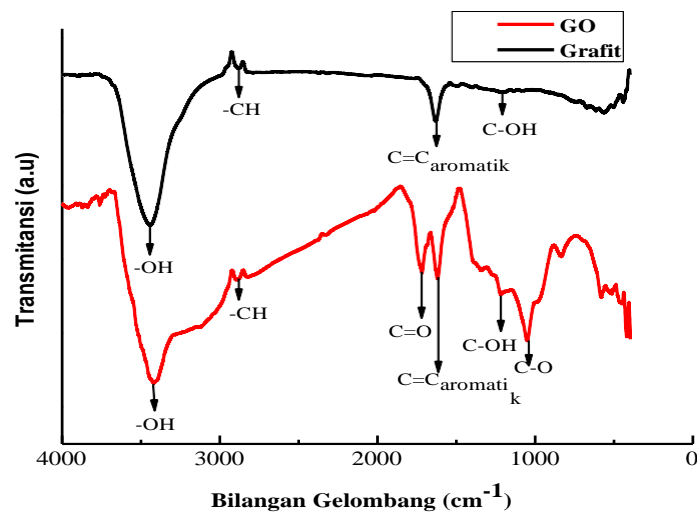
ini ditunjukkan pada Gambar 2. Hasil perhitungan dengan menggunakan persamaan Bragg's diperoleh bahwa *d-spacing* pada  $2\theta$  sebesar  $10,7703$  untuk GO sebesar  $8,21$  A $^\circ$  sedangkan pada grafit yang merupakan bahan dasar pembuatan GO diperoleh *d-spacing* pada  $2\theta$   $26,4237$  sebesar  $3,35$  A $^\circ$  (JCPDS 75-2078). Hal ini telah bersesuaian dengan penelitian Castro *et al.* (2018) yang menunjukkan bahwa peningkatan *d-spacing* ini dapat terjadi pada pembuatan GO karena telah terbentuk lapisan grafena yang saling terkoneksi sehingga menyebabkan *d-spacing* menjadi relatif lebih besar. Selain hal itu, adanya peningkatan nilai *d-spacing* ini karena adanya penambahan molekul air dan oksigen di antara antar lapisan di dalam grafena oksida.



**Gambar 2.** Difraktogram GO hasil sintesis dengan bahan dasar serbuk grafit.

Selain dengan karakterisasi menggunakan XRD, material GO yang telah berhasil disintesis dikarakterisasi juga menggunakan FTIR. Spektrum hasil pengukuran FTIR ditunjukkan oleh Gambar 3. Spektrum IR menunjukkan adanya serapan vibrasi ikatan OH *stretching* pada bilangan gelombang 3442  $\text{cm}^{-1}$  dan 3418  $\text{cm}^{-1}$  secara berturut-turut untuk grafit dan GO. Serapan gugus fungsi CH *stretching* juga terdapat di grafit pada bilangan gelombang 2879  $\text{cm}^{-1}$  dan GO pada bilangan gelombang 2890  $\text{cm}^{-1}$  (Li *et al.*, 2013). Gugus fungsi lain

yang teramati yaitu gugus C=C aromatik pada bilangan gelombang 1670  $\text{cm}^{-1}$  pada GO dan 1631  $\text{cm}^{-1}$  pada grafit. Peningkatan intensitas C-OH pada spektrum GO dibilangan gelombang 1218  $\text{cm}^{-1}$  menunjukkan bahwa material telah berhasil disintesis dari grafit dengan metode Hammer dan Effeman yang dimodifikasi. Pada metode ini proses penataulangan struktur material dibantu dengan gelombang ultasonikasi yang membuat intensitas serapan pada GO semakin kuat akibat adanya deformasi dari gugus fungsi (Thomas *et al.*, 2011).



**Gambar 3.** Spektrum IR dari sintesis GO dengan bahan dasar serbuk grafit.

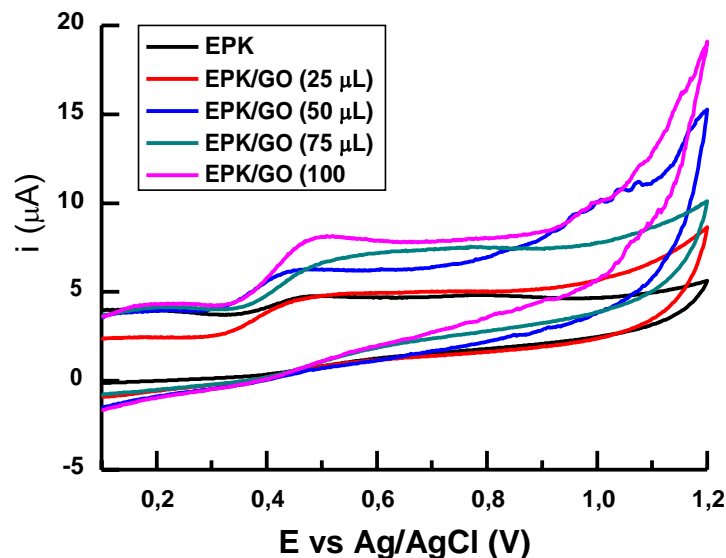
### Studi pengukuran BHA secara voltammetri

Material GO yang telah berhasil disintesis kemudian digunakan untuk memodifikasi permukaan EPK sesuai dengan yang diilustrasikan pada Gambar 1. Kajian modifikasi GO pada permukaan EPK ini hanya sebuah kajian awal untuk mengetahui perbedaan sensitivitas elektroda yang dimodifikasi dalam pengukuran larutan standar BHA. Tingkat sensitivitas dari elektroda pada penelitian ini dilakukan dengan mengukur respon arus menggunakan teknik voltammetri siklik (CV). Dari hasil pengujian tersebut dapat terlihat bahwa, penambahan lapisan GO dapat meningkatkan respon arus oksidasi BHA yang dihasilkan.

Elektrooksidasi BHA dapat terjadi dari perubahan gugus hidroksianisol menjadi *quinone* dengan melibatkan 2e. Dari hasil voltammogram yang ditunjukkan pada Gambar 4 dapat terlihat puncak oksidasi BHA teramati cukup jelas pada potensial sekitar 0,5 V terhadap elektroda

pembanding Ag/AgCl (3M). Dari hasil percobaan yang telah dilakukan penambahan GO yang semakin banyak (100  $\mu\text{L}$ ) dapat meningkatkan respon arus yang dihasilkan. Hal ini dikarenakan penambahan GO sebagai modifier konduktif dapat meningkatkan laju transfer elektron sehingga puncak oksidasi dari voltammogram BHA yang dihasilkan akan lebih baik dibandingkan elektroda tanpa modifikasi.

Voltammogram tersebut menunjukkan bahwa pada EPK diperoleh puncak oksidasi yang melebar artinya transfer elektron yang terjadi relatif lebih lambat dibandingkan proses difusi. Berbeda dengan adanya modifier GO di permukaan elektroda, voltammogram yang dihasilkan memiliki puncak oksidasi BHA yang lebih tajam, artinya transfer elektron lebih cepat dibandingkan transfer difusi yang terjadi di permukaan.



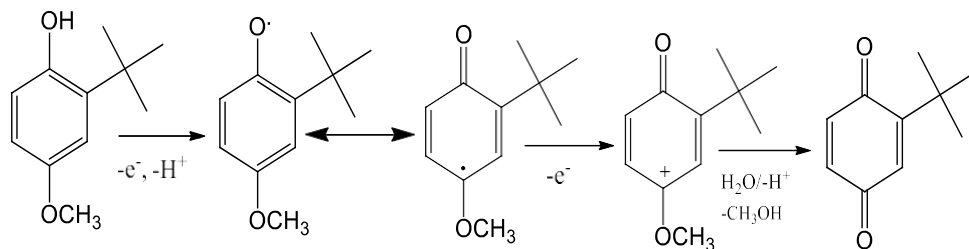
**Gambar 4.** Voltammogram pengukuran BHA 0,5 mM dengan elektrolit pendukung PBS 0,1 M pH 7 dan laju pindai 100 mV/s

Pada dasarnya, transfer elektron yang terjadi dipermukaan elektroda sangat bergantung pada densitas elektroda kerja

tersebut. Namun secara umum, penambahan GO pada permukaan EPK dapat meningkatkan respon arus oksidasi

BHA karena laju kinetik transfer elektron menjadi lebih cepat sebagaimana yang telah dijelaskan sebelumnya. Hal ini juga telah bersesuaian dengan penelitian yang dilakukan oleh Li *et al.* (2011) yang menyatakan bahwa peningkatan laju kinetik transfer elektron pada elektroda disebabkan oleh adanya lapisan material konduktif dipermukaan elektroda. Pada EPK respon arus oksidasi BHA hanya menunjukkan  $\Delta i_{p_a}$  sebesar 10,58  $\mu\text{A}$ ,

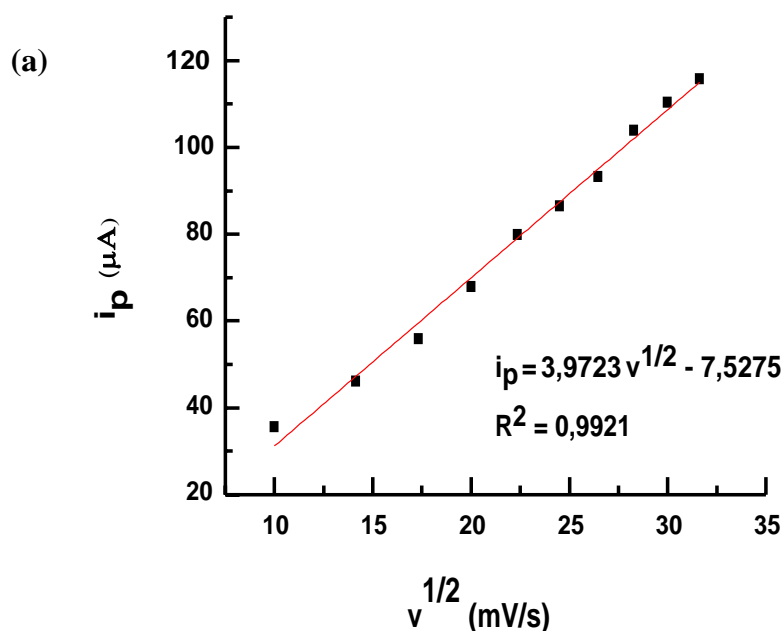
sedangkan adanya modifier GO pada penambahan volume 100  $\mu\text{L}$  dapat meningkatkan  $\Delta i_{p_a}$  BHA menjadi 31,94  $\mu\text{A}$  dalam elektrolit pendukung PBH 0,1 M pH 7. Secara umum reaksi oksidasi BHA yang terjadi ditunjukkan oleh Gambar 5.

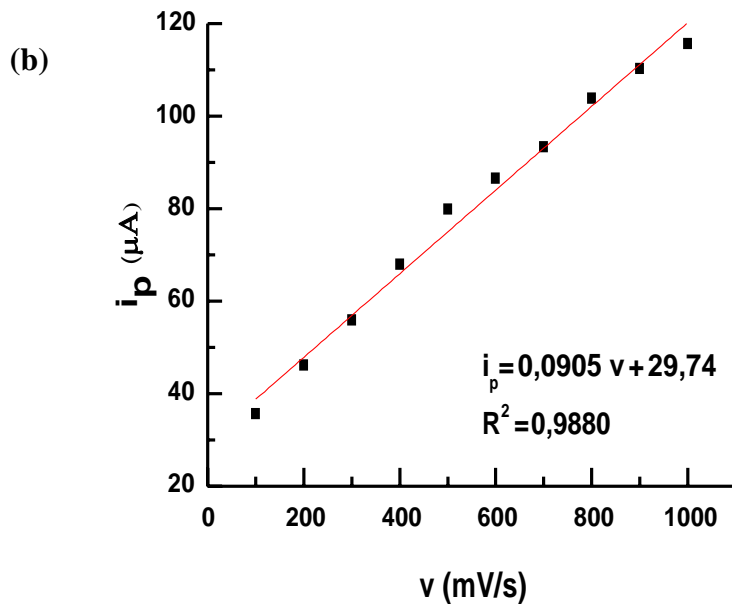


**Gambar 5.** Reaksi elektrooksidasi BHA (Ziyatdinova *et al.*, 2015)

Hasil ini juga didukung oleh pengujian pengaruh laju pindai yang dilakukan pada pengukuran larutan standar BHA seperti yang ditunjukkan pada Gambar 6. Dari hasil pengukuran yang telah dilakukan diperoleh nilai hubungan antara akar laju pindai terhadap arus oksidasi BHA lebih linear dengan nilai  $R^2$  sebesar 0,9921. Hal

ini menunjukkan bahwa mekanisme yang terjadi dipermukaan elektroda diakibatkan adanya kontrol difusi. Proses difusi ini merupakan perbedaan konsentrasi diantara permukaan elektroda dengan tubuh larutan yang menyebabkan molekul bergerak ke permukaan elektroda.

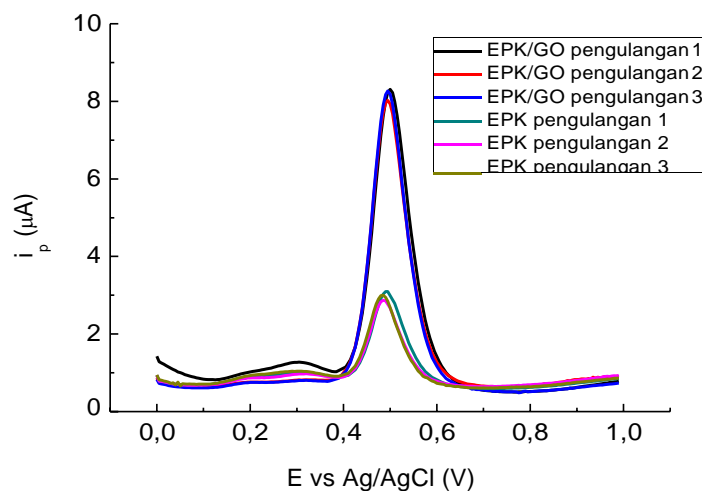




**Gambar 6.** Pengaruh laju pindai terhadap respon arus oksidasi larutan standar BHA yang dihasilkan (a) mekanisme adsorpsi, (b) mekanisme difusi

Hasil uji hipotesis menggunakan uji-T menunjukkan bahwa adanya modifikasi dengan menggunakan GO pada permukaan elektroda dapat memberikan perbedaan respon arus yang signifikan. Hal ini dikarenakan hasil perhitungan menunjukkan besar T hitung yang diperoleh lebih besar dibandingkan T tabel seperti ditunjukkan pada Tabel 1 dan Gambar 7 hasil voltammogram pengukuran menggunakan *Differential*

*Pulse Voltammetry* (DPV). Peningkatan respon arus BHA pada EPK/GO dikarenakan adanya GO pada permukaan elektroda akan meningkatkan probabilitas pengikatan BHA di permukaan elektroda melalui  $\pi$ - $\pi$  *interaction* dan ikatan hidrogen antara molekul organik dengan gugus -COOH/-OH pada permukaan GO (Li *et al.*, 2013).



**Gambar 7.** Voltammogram perbandingan pengukuran BHA 0,5 mM menggunakan EPK/GO dan EPK dengan elektrolit pendukung PBS 0,1 M pH 7 dan laju pindai 100 mV/s



**Tabel 1.** Hasil uji-T antara EPK/GO dan EPK terhadap respon arus BHA

No	EPK/GO ( $\mu\text{A}$ )	EPK ( $\mu\text{A}$ )	d	$\sum d$	d rata-rata	S	T hitung	T tabel
1	30,74	12,20	18,54					
2	31,84	11,14	20,70	58,42	19,47	1,11	30,39	4,30
3	31,04	11,86	19,18					

### Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa sintesis GO dari serbuk grafit telah berhasil disintesis.

Modifikasi EPK menggunakan GO dapat meningkatkan respon arus pengukuran larutan standar BHA yang dikontrol oleh laju difusi pada permukaan elektroda. Hasil uji-T pada EPK/GO dan EPK, diperoleh nilai T hitung yang lebih besar dibandingkan nilai T tabel yang menandakan bahwa ada perbedaan signifikan terhadap kenaikan respon arus yang dihasilkan karena adanya modifikasi pada permukaan elektroda.

### DAFTAR PUSTAKA

- Alizadeh, T., Ganjali, M. R., Zar, M., dan Norouzi, P., 2012. Selective determination of chloramphenicol at trace level in milk samples by the electrode modified with molecularly imprinted polymer. *Food Chemistry* 130, 1108–1114. doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.08.016
- Botterweck, A.A.M., Vergaen, H., Goldbohm, R.A., Klein, J. J., dan Brant, V.D., 2007. Intake of butylated hydroxyanisole and butylated hydroxytoluene and stomach cancer risk: results from analyses in the Netherlands cohort study. *Food and Chemical Toxicology* 38, 599–605. doi.org/10.1016/S0278-6915(00)00042-9
- Capitan-Vallvey, L.F., Valencia, M.C., dan Nicolas, E.A., 2004. Solid-phase ultraviolet absorbance spectrophotometric multisensor for the simultaneous determination of butylated hydroxytoluene and co-existing antioxidants. *Analytica Chimica Acta* 503, 179–186. doi.org/10.1016/j.aca.2003.10.027
- Castro, K.L.S., Oliveira, S.M., Curti, R.V., Araujo, J.R., Sassi, L.M., Almeida, C.M., Ferreira, E.H.M., Archanjo, B.S., Cabral, M.F., Kuznetsov, A., Sena, L.A., Achete, C.A., dan Elia, E.D., 2018. Electrochemical Response of Glassy Carbon Electrodes Modified using graphene sheets of different sizes. *International Journal of Electrochemical Science* 13, 71-87. doi.org/10.20964/2018.01.02
- Delgado-Zamarreno, M.M., Gonzalez-Maza, I., Sanchez-Perez, A., dan Martinez, R.C., 2007. Analysis of synthetic phenolic antioxidants in edible oils by micellar electrokinetic capillary chromatography. *Food Chemistry* 100, 1722–1727. doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.10.018
- Guan, Y.Q., Chu, Q.C., Fu, L, Wu, T., dan Ye, J.N., 2006. Determination of phenolic antioxidants by micellar electrokinetic capillary chromatography with electrochemical detection. *Food* 92

- Chemistry* 94, 157–162. doi.org/10.1016/j.foodchem.2005.01.015
- Guo, L., Xie, M.Y., Yan, A.P., Wan, Y.Q., dan Wu, Y.M., 2006. Simultaneous determination of five synthetic antioxidants in edible vegetable oil by GC–MS. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 386, 1881–1887. doi.org/10.1007/s00216-006-0738-1
- Hummers, W.S., Offeman, R.E., 1958. Preparation of Graphitic Oxide, *Journal of The American Chemical Society* 80, 1339-1339. doi.org/10.1021/ja01539a017
- Li, F., Li, J., Feng, Y., Yang, L. Dan Du, Z., 2011. Electrochemical behavior of graphene doped carbon paste electrode and its application for sensitive determination of ascorbic acid. *Sensor and Actuators B: Chemical* 157, 110-114. doi.org/10.1016/j.snb.2011.03.033
- Li, Y., Du, Q., Liu, T., Sun, J., Wang, Y., Wu, S., Wang, Z., Xia, Y. dan Xia, L., 2013. Methylene Blue Adsorption on Graphene Oxide/Calcium Alginate Composites. *Carbohydrate Polymers* 95, 501– 507. doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.094
- Luque, M., Rios, A., dan Valcarcel, M., 1999. A poly(vinyl chloride) graphite composite electrode for flow-injection amperometric determination of antioxidants. *Analytica Chimica Acta* 395, 217–223. doi.org/10.1016/S0003-2670(99)00345-1
- Peraturan Kepala Badan Pengawas Obat dan Makanan Republik Indonesia No. 38 Tahun 2013 tentang Batas Maksimum Penggunaan Bahan Tambahan Pangan Antioksidan.
- Perrin, C., dan Meyer, L., 2002. Quantification of synthetic phenolic antioxidants in dry foods by reversed-phase HPLC with photodiode array detection. *Food Chemistry* 77, 93–100. doi.org/10.1016/S0308-8146(01)00373-9
- Riber, J., Fuente, C., Vazquez, M.D., Tascon, M. L., dan Batanero, P.S., 2000. Electrochemical study of antioxidants at a polypyrrole electrode modified by a nickel phthalocyanine complex. Application to their HPLC separation and to their FIA system detections. *Talanta* 52, 241–252. doi.org/10.1016/S0039-9140(00)00324-6
- Ruiz, M.A., Garcia-Moreno, E., Barbas, C., Pingarron, J. M., 1999. Determination of phenolic antioxidants by HPLC with amperometric detection at a nickel phthalocyanine polymer modified electrode. *Electroanalysis* 11, 470–474. doi.org/10.1002/(SICI)1521-4109(199906)11:7<470::AID-ELAN470>3.0.CO;2-F
- Saad, B., Sing, Y. Y., Nawi, M.A., Hashim, N., Ali, A. S. M., dan Saleh, M. I., 2007. Determination of synthetic phenolic antioxidants in food items using reversed-phase HPLC. *Food Chemistry* 105, 389–394. doi.org/10.1016/j.foodchem.2006.12.025
- Santos, M., Fernanda, M .O., Guilherme, L.S., Luiz, H.D., Dionísio, B., Lauro, T .K., Mariana, G.S., dan César, R.T.T., 2016. Synthesis of Surface Molecularly Imprinted Poly(methacrylic acid-hemin) on Carbon Nanotubes for the Voltammetric Simultaneous Determination of Antioxidants from Lipid Matrices and Biodiesel. *Electrochimica Acta* 212, 322–332. doi.org/10.1016/j.electacta.2016.06.174
- Thomas, T., Mascarenhas, R.J., Nethravathi, C., Rajamathi, M., dan Swamy, B.E.K., 2011. Graphite

- oxidebulk modified carbon paste electrode for the selective detection of dopamine: a voltammetric study. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 659, 113-119. doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.05.011
- Williams G.M, Sies, H., Baker G.T., Erdmann J.W., dan Henry C.J. (eds), 1993. *Antioxidants: chemical, physiological, nutritional and toxicological aspects*. Princeton Scientific Press, Princeton, 202–208.
- Williams G.M., 1994. *Interventive prophylaxis of liver cancer*. *Eur J Cancer Prev* 3, 89–99.
- Xiu, L.Q., Chao J., dan Yan-Yan, S., 2009. Analysis of synthetic antioxidants and preservatives in edible vegetable oil by HPLC/TOF-MS. *Food Chemistry* 113, 692–700. doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.07.072
- Ziyatdinova, G., Karina, O., Endzhe, Z., dan Budnikov, H., 2015. Simultaneous determination of TBHQ and BHA on a MWNT-Brij® 35 modified electrode in micellar Media. *Analytical Methods* 7, 8344- 8351. doi.org/10.1039/C5AY01973G