

Aplikasi MIP Poli Vinil Alkohol (PVA)-Fe₃O₄ dalam Pengembangan Sensor Diazinon dan Monosodium Glutamat

Dhody Pazar Ramadani¹, Desta Enggar Dwi Prasetya¹, Elvian Eka Krisnaniningrum¹ dan Ani Mulyasuryani^{1*}

¹Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Brawijaya

Jl. Veteran Malang 65145

*mulyasuryani@ub.ac.id

Abstrak

Molecularly Imprinted Polymer (MIP) dari poli vinil alkohol (PVA)-Fe₃O₄ telah dikembangkan sebagai reseptor pada sensor kimia untuk diazinon dan monosodium glutamat (MSG). MIP dibuat dari PVA menggunakan glutaraldehyd sebagai *crosslinker* dan asam sitrat sebagai katalis. Reseptor adalah suatu *template* yang disesuaikan dengan sensornya; *template* diazinon untuk sensor diazinon dan *template* MSG untuk sensor MSG. Reseptor MIP PVA-Fe₃O₄ dilapiskan pada permukaan elektroda karbon tipe *screen printed* (SPE). Pada penelitian ini, telah dipelajari pengaruh asam sitrat dan glutaraldehyd terhadap pembentukan MIP. Dipelajari juga pengaruh kadar diazinon dan MSG terhadap kinerja masing-masing sensor. Kadar diazinon dalam reseptor yang dipelajari adalah 0,01; 0,02; dan 0,03%, sedangkan kadar MSG adalah 0,5; 0,9; dan 4,5%. Berdasarkan spektrum FTIR, hasil penelitian menunjukkan bahwa pada MIP PVA-glutaraldehyd terdapat gugus fungsi C-O yang menunjukkan adanya ikatan silang antara PVA dan glutaraldehyd; sedangkan pada MIP PVA-asam sitrat tidak menunjukkan adanya gugus fungsi tersebut. Kinerja sensor diazinon dan MSG dipengaruhi oleh kadar/jumlah *template* dalam reseptor. Kinerja optimum sensor dihasilkan pada membran reseptor masing-masing adalah diazinon 0,02 %, dan MSG 0,5 %. Kepekaan sensor diazinon adalah 33,8 mV/dekade pada pH 2, dalam buffer fosfat-KCl, rentang konsentrasi 10⁻⁵-10⁻¹² M, dan waktu respon 150 detik. Kepekaan sensor MSG adalah 33,25 mV/dekade pada kisaran konsentrasi 10⁻⁵-10⁻¹ M, dalam pH 5 dan waktu respon 180 detik.

Kata Kunci: diazinon, MIP, monosodium glutamat, sensor kimia

Pendahuluan

Sensor kimia merupakan suatu alat yang dapat mengubah sifat kimia atau sifat fisik dari analit spesifik menjadi sinyal terukur yang besarnya sebanding dengan konsentrasi analit [1]. Secara umum sensor kimia terdiri dari reseptor, transduser, dan detektor [2]. Reseptor merupakan elemen penting dalam sensor karena berhubungan secara langsung dengan analit. Sinyal yang terukur berupa potensial membran yang disebabkan oleh perbedaan konsentrasi antara analit di dalam dan di luar reseptor [7]. Reseptor yang banyak dikembangkan saat ini adalah membran selektif, salah satunya yaitu *Molecularly Imprinted Polymer* (MIP) untuk meningkatkan selektivitas dari sensor kimia. MIP sebagai reseptor yang telah dikembangkan antara lain untuk mendeteksi lindan [3], monosodium glutamat [4], dan dextromethorphan [5]. MIP terdiri dari polimer dasar yang terikat pada cetakan. Keuntungan dari MIP yaitu memiliki afinitas dan selektivitas tinggi. Pada penelitian ini, MIP tersusun atas molekul tercetak diazinon (sensor diazinon), molekul tercetak monosodium glutamat (sensor MSG), polivinil alkohol (PVA) sebagai polimer dasar, glutaraldehyd sebagai pengikat silang, asam sitrat sebagai katalis, dan Fe₃O₄ sebagai *modifier*. PVA digunakan sebagai polimer dasar dalam MIP dikarenakan PVA memiliki sifat polar yang dapat berinteraksi dengan analit yaitu diazinon dan MSG. Penambahan Fe₃O₄ pada membran reseptor dapat meningkatkan kepekaan dari sensor kimia [6]. Pada penelitian ini, MIP PVA-Fe₃O₄ dilapiskan pada elektroda kerja *Screen Printed Carbon Electrode* (SPCE) untuk mendeteksi diazinon dan MSG. Kinerja sensor kimia dipengaruhi oleh beberapa faktor, salah satunya yaitu pH dan komposisi reseptor [8].

Metode

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu akuadem, *poly vinyl alcohol* (PVA), asam sitrat, glutaraldehid Merck, insektisida diazinon 600 EC, monosodium glutamat, HCl 37% P.A, Fe₃O₄, etanol, buffer fosfat, KCl, dan buffer asetat.

Pembuatan Sensor Diazinon dan MSG

Larutan PVA 5% sebanyak 0,9 mL dimasukkan kedalam botol sampel. Ditambahkan larutan asam sitrat 5% sebanyak 0,2 mL. Ditambahkan suspensi Fe₃O₄ 5% sebanyak 22 µL dan ditambahkan larutan diazinon 40 ppm sebanyak 0,1 mL (kadar dalam reseptor 0,01 % (w/w)); 0,3 mL (kadar dalam reseptor 0,02 % (w/w)); dan 0,5 mL (kadar dalam reseptor 0,03 % (w/w)) untuk sensor diazinon dan larutan MSG dengan konsentrasi 0,5 % (w/v) (kadar dalam reseptor 0,5% (w/w)); 1 % (w/v) (kadar dalam reseptor 0,9% (w/w)); dan 5 % (w/v) (kadar dalam reseptor 4,5% (w/w)) sebanyak 60 µL untuk sensor MSG. Kemudian masing-masing ditambahkan glutaraldehid 4% sebanyak 0,2 mL untuk sensor diazinon dan diaduk. Larutan campuran dipipet sebanyak 5 µL dan dilapiskan pada SPCE. Setelah itu dioven selama 1 jam dengan suhu 50 °C dan didinginkan di dalam desikator.

Pengukuran Potensial Sel

Seperangkat alat multimeter dirangkai. Elektroda terlapis membran dipasang pada konektor. Sebanyak 50 µL larutan uji diteteskan pada elektroda. Larutan uji yang digunakan yaitu larutan diazinon dengan rentang konsentrasi 10⁻¹² – 10⁻⁵ M untuk sensor diazinon dan larutan MSG dengan rentang konsentrasi 10⁻⁸ – 10⁻¹ M untuk sensor MSG, masing-masing larutan uji tersebut menggunakan pelarut akuadem. Pembacaan potensial sel dilakukan setiap 10 detik selama 3 menit.

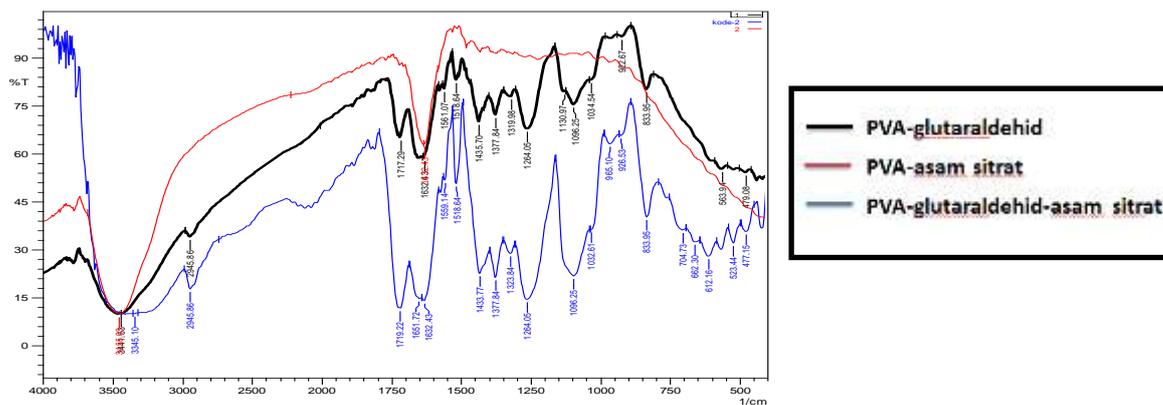
Karakterisasi Sensor Diazinon dan MSG

Elektroda terlapis membran dengan komposisi optimum digunakan untuk mengukur larutan uji diazinon 10⁻¹² – 10⁻⁵ M dan MSG 10⁻⁸ – 10⁻¹ M dengan pH 1 hingga 4 untuk sensor diazinon dan pH 4 hingga 7 untuk sensor MSG. pH larutan dikondisikan dengan penambahan larutan HCl dan NaOH. Setelah didapatkan pH optimum elektroda terlapis membran digunakan untuk mengukur larutan uji diazinon dan MSG pada pH optimum dengan pengkondisian pH menggunakan larutan HCl dan buffer fosfat-KCl (untuk sensor diazinon), HCl dan buffer asetat-KCl (untuk sensor MSG).

Hasil dan Pembahasan

Hasil FTIR Membran MIP

MIP yang telah dibuat dikarakterisasi menggunakan *Fourier Transform Infrared* (FTIR). Pada karakterisasi MIP dipelajari pengaruh glutaraldehid sebagai pengikat silang dan asam sitrat sebagai katalis.



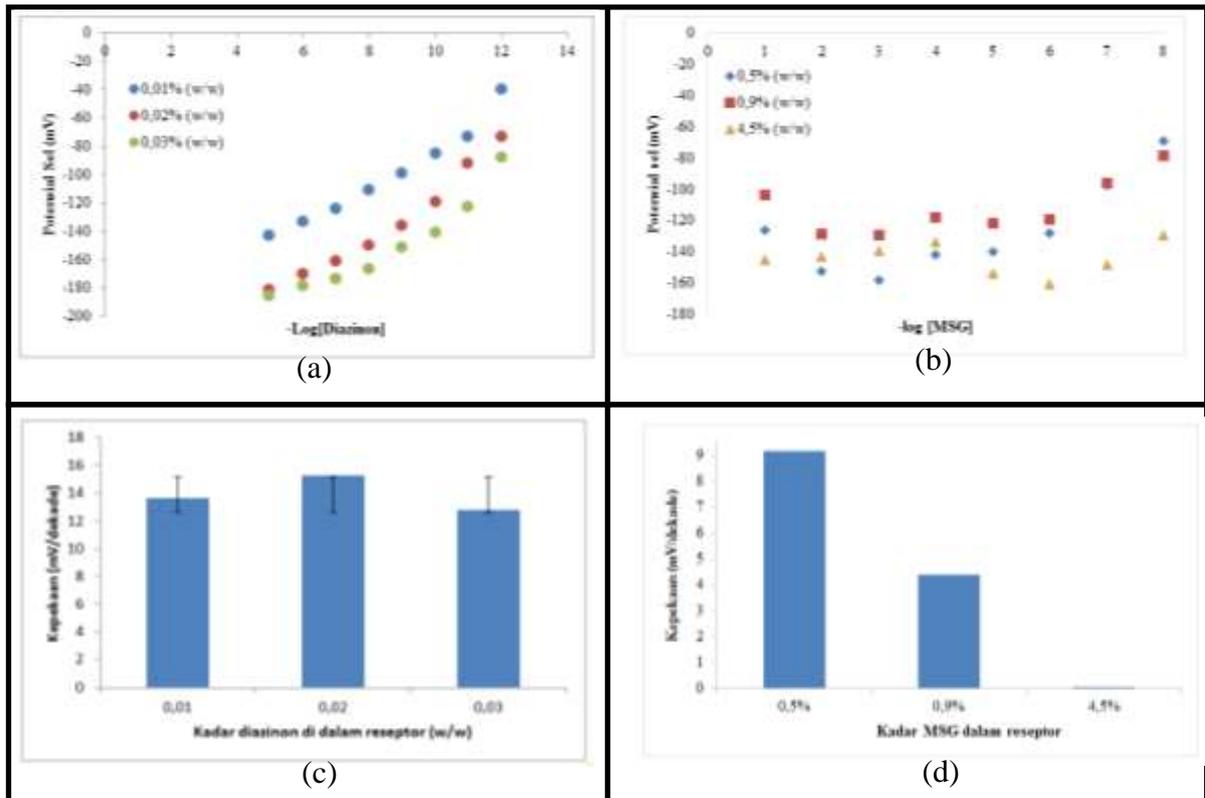
Gambar 1. Hasil FTIR membran MIP

Berdasarkan spektrum FTIR, gugus fungsi yang berperan dalam pembentukan MIP adalah O-H, C=O, dan C-O. Pada MIP PVA-glutaraldehyd terdapat gugus fungsi C-O yang menunjukkan adanya ikatan silang antara PVA dan glutaraldehyd, sedangkan pada MIP PVA-asam sitrat tidak menunjukkan adanya gugus fungsi tersebut. Hal tersebut menunjukkan bahwa asam sitrat berperan sebagai katalis dalam pembentukan ikatan silang antara glutaraldehyd dan PVA.

Pengaruh Komposisi Membran MIP Terhadap Kinerja Sensor

Komposisi suatu membran sebagai reseptor dibuat agar dapat berinteraksi secara spesifik dengan analit. Kinerja suatu sensor dipengaruhi oleh komposisi membran reseptor. Salah satu komposisi membran adalah jumlah diazinon dalam MIP. Dalam penelitian ini jumlah *template* yang ditambahkan ke dalam membran MIP antara lain 0,01 % (w/w); 0,02 % (w/w); dan 0,03 % (w/w) untuk sensor diazinon dan 0,5 % (w/w); 0,9% (w/w); dan 4,5% (w/w) untuk sensor C (sensor MSG).

Hasil penelitian dapat dilihat pada gambar 2a yang menunjukkan hubungan antara potensial sel terhadap $-\log$ [diazinon] dengan rentang konsentrasi $10^{-12} - 10^{-5}$ M pada pH 6. Menurut [9] diazinon pada pH 6 berbentuk molekul tidak bermuatan. Pada gambar 2b menunjukkan hubungan antara potensial sel terhadap $-\log$ [MSG] dengan rentang konsentrasi $10^{-8} - 10^{-1}$ M pada pH 6-7. Menurut [4] MSG pada rentang pH 6-7 berbentuk molekul bermuatan negatif. Berdasarkan tabel a penambahan jumlah *template* di dalam membran reseptor mempengaruhi kepekaan dari masing-masing sensor. Berdasarkan gambar 2a dan 2b kepekaan sensor diazinon optimum yang dihasilkan sebesar 10,7 mV/dekade dengan kadar diazinon dalam membran reseptor sebesar 0,02% (w/w) dan untuk sensor MSG kepekaan optimum yang dihasilkan sebesar 9,14 mV/dekade dengan kadar MSG dalam membran reseptor sebesar 0,5% (w/w). Penambahan *template* yang melebihi jumlah optimum tersebut menyebabkan penurunan kepekaan dari sensor. Hal ini dapat diakibatkan bahan aktif yang ditambahkan sebagian tidak tercetak dan menutupi permukaan dari membran reseptor sehingga sensor tidak peka terhadap perubahan konsentrasi analit.



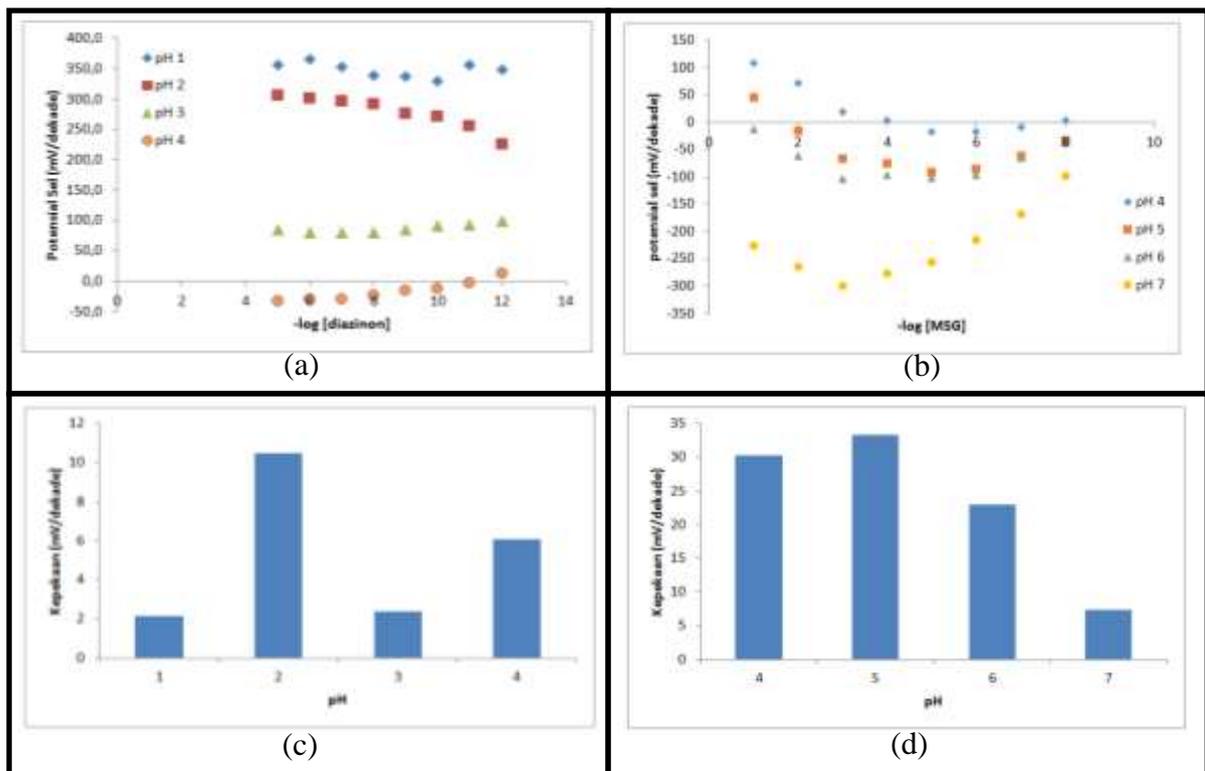
Gambar 2. Kurva hubungan antara $-\log[\text{diazinon}]$ (a) dan $-\log[\text{MSG}]$ (b) terhadap potensial sel pada tiga komposisi yang berbeda. Kurva hubungan antara kepekaan sensor terhadap kadar diazinon dalam reseptor (c) dan kadar MSG dalam reseptor (d)

Karakterisasi sensor

Pengaruh pH

Menurut [9] diazinon memiliki bentuk molekul bermuatan positif pada pH 1 dan 2, sedangkan pada pH 3 dan 4 diazinon memiliki bentuk molekul tidak bermuatan. Menurut [4] MSG memiliki bentuk molekul netral pada pH 4, sedangkan pada pH 5, 6, dan 7 MSG memiliki bentuk molekul bermuatan negatif.

Hasil penelitian dapat dilihat pada gambar 3a untuk sensor diazinon dan 3b untuk sensor MSG. Berdasarkan gambar tersebut dapat diketahui bahwa pH mempengaruhi kepekaan dari sensor MSG dan diazinon. Kepekaan sensor diazinon optimum dihasilkan pada pH 2 dan untuk sensor MSG dihasilkan pada pH 5. Pada pH 1 kepekaan sensor diazinon rendah, hal ini dimungkinkan analit berkompetisi dengan ion hidrogen dan diazinon membentuk ion divalen. Sedangkan pada pH 3 dan 4 diazinon sebagian berbentuk molekul bermuatan positif dan sebagian berbentuk molekul netral sehingga kepekaan rendah. Untuk sensor MSG ketika pH larutan dibawah pH 5 glutamat terprotonasi menjadi asam glutamat yang dapat menghalangi kemampuan membran reseptor berinteraksi dengan ion glutamat. Sedangkan pada pH larutan diatas pH 5 terjadi kompetisi antara ion glutamat dan ion hidroksil.



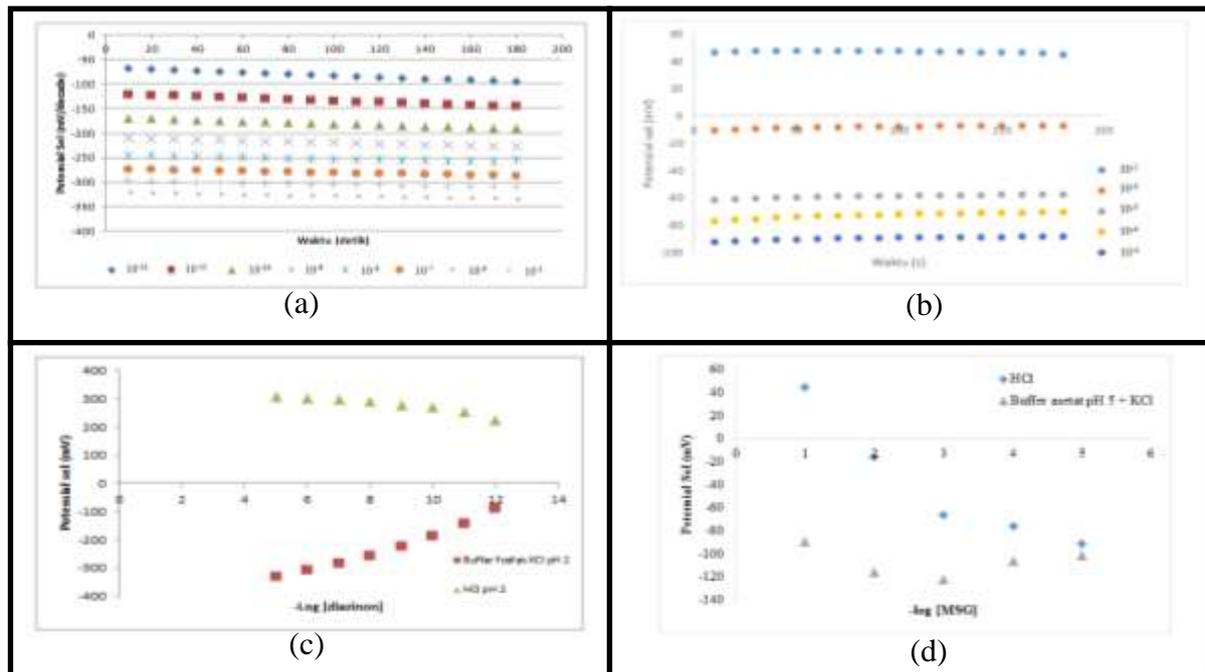
Gambar 3. Kurva hubungan antara $-\log [\text{diazinon}]$ (a) dan $-\log [\text{MSG}]$ (b) terhadap potensial sel pada tiga kondisi yang berbeda. Kurva hubungan antara kepekaan sensor diazinon (c) dan sensor MSG (d) terhadap pH.

Pengaruh Elektrolit

Pada penelitian ini dipelajari pengaruh elektrolit terhadap kinerja sensor diazinon dan MSG. Larutan elektrolit yang dipelajari pada penelitian ini yaitu larutan HCl pH 2 dan buffer fosfat-KCl pH 2 untuk sensor diazinon dan HCl pH 5 dan buffer asetat-KCl pH 5 untuk sensor MSG. Waktu respon dipelajari dalam larutan analit pada kisaran konsentrasi $10^{-12} - 10^{-5}$ M dalam buffer fosfat-KCl pH 2 untuk sensor diazinon dan $10^{-8} - 10^{-1}$ M dalam HCl pH 5 untuk sensor MSG dengan rentang waktu 0 – 180 detik. Berdasarkan gambar 4a dan 4b dapat diketahui bahwa sensor diazinon memiliki waktu respon 150 detik dan untuk sensor MSG memiliki waktu respon 180 detik pada semua kisaran konsentrasi.

Hasil penelitian seperti pada gambar 3c dan 3d menunjukkan bahwa elektrolit mempengaruhi besarnya potensial sel yang dihasilkan. Berdasarkan gambar tersebut dapat diketahui potensial sel terbesar dihasilkan pada kondisi pengukuran menggunakan HCl. Hal ini dikarenakan Fe_3O_4 memiliki sifat paramagnetik sehingga dapat menarik ion H^+ dan Cl^- ke permukaan membran reseptor. Medan magnet yang ditimbulkan oleh Fe_3O_4 ketika berinteraksi dengan ion H^+ dan Cl^- yang memiliki jari-jari ion terhidrasi kecil dan mobilitas yang baik dalam larutan dapat menghasilkan medan listrik. Timbulnya medan listrik di permukaan membran reseptor ini dapat meningkatkan konduktivitas dari membran reseptor. Pada kondisi pengukuran dengan buffer fosfat-KCl untuk sensor diazinon dan buffer asetat-KCl untuk sensor MSG menghasilkan potensial sel lebih rendah dari pada potensial sel pada HCl. Hal tersebut akibat medan magnet dari Fe_3O_4 dapat menarik ion-ion ke permukaan membran sehingga akan

membentuk lapisan ganda listrik (*electrical double layer*). Jika lapisan ganda listrik (*electrical double layer*) yang dihasilkan lebih tebal karena penambahan jumlah ion, maka akan menghasilkan kapasitansi sehingga konduktivitas permukaan menurun. Hal tersebut mengakibatkan beda potensial membran yang dihasilkan menjadi lebih rendah. Kepekaan sensor diazinon yang dihasilkan sebesar 10,7 mV/dekade dalam HCl pH 2 dan 33,8 mV/dekade dalam buffer fosfat-KCl pH 2 dengan rentang konsentrasi $10^{-12} - 10^{-5}$ M dan waktu respon 150 detik. Sedangkan kepekaan sensor MSG yang dihasilkan sebesar 33,25 mV/dekade dalam HCl pH 5 dan 1,3 mV/dekade dalam buffer asetat-KCl pH 5 dengan rentang konsentrasi $10^{-8} - 10^{-1}$ M dan waktu respon 180 detik.



Gambar 4. Kurva hubungan antara potensial sel sensor diazinon (a) dan sensor MSG (b) terhadap waktu untuk setiap konsentrasi. Kurva hubungan antara kepekaan sensor terhadap $-\log$ [diazinon] (c) dan $-\log$ [MSG] (d) pada masing-masing kondisi.

Kesimpulan

MIP-PVA-Fe₃O₄ dapat diaplikasikan sebagai membran reseptor pada sensor diazinon dan MSG. Komposisi membran reseptor yang menghasilkan kinerja sensor terbaik yaitu membran reseptor yang mengandung diazinon 0,02% (w/w) untuk sensor diazinon dan 0,5% (w/w) MSG untuk sensor MSG. Kepekaan sensor diazinon optimum adalah 33,8 mV/dekade dalam buffer fosfat-KCl pH 2, dengan rentang konsentrasi 10^{-5} - 10^{-12} M dan waktu respon 150 detik. Kepekaan sensor MSG optimum adalah 33,25 mV/dekade pada pH 5 dalam HCl dengan kisaran konsentrasi 10^{-5} - 10^{-1} M dan waktu respon 180 detik.

Referensi

- [1] Ohashi, T. & Dai, L., 2006, C60 and Carbon Nanotube Sensors, *Carbon Technology*, hlm. 525-575
- [2] Eggins, B.R., 2004, Analytical Techniques in the Science - Chemical Sensor and Biosensor.

- [3] Anirudhan T.S & Alexander S., 2015, Design and fabrication of molecularly imprinted polymer-based potentiometric sensor from the surface modified multiwalled carbon nanotube for the determination of lindane (γ -hexachlorocyclohexane), an organochlorine pesticide, *Biosensors and Bioelectronics*, 64, 586-593
- [4] Anirudhan T.S & Alexander S., 2015, Selective determination of monosodium glutamate (Ajinomoto) in food samples using a potentiometric method with a modified multiwalled carbon nanotube based molecularly imprinted polymer, *Royal Society of Chemistry Journal*, 5, 6840-6850
- [5] Ahmad, S.O, Bedwell, T.S., Esen, C., Garcia-Cruz, A., Pilletsy, S.A., 2018, Molecularly Imprinted Polymers in Elechthrochemical and Optical Sensors, *Trend in Biothecnology*, 16
- [6] Abdallah, N.A., H.F. Ibbrahim, and N.H. Hegabe, 2017, Comparative study of molecularly imprinted polymer and magnetic molecular imprinted nanoparticles as recognition sites for the potentiometric determination of gemifloxacin mesylate, *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 12, no. 11, hal. 10894–10910. [7] Harvey, D., 2000, *Modern Analytical Chemistry*.
- [8] Kamel, A.H., Mahmoud, W.H., Mostafa, M.S., 2011, Biomimetic Ciprofloxacin Sensor Made of Molecularly Imprinted Network Receptros for Potential Measurement, *Anal. Methods*, 3, 957.
- [9] Dorcen, C. P., 2001, Acid and Base Catalysed Aqueous Hidrolisis of the Organophosphorous Pesticide Diazinon, Thesis, Department of Chemisty Queen's University, Canada